

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Anorganická chemie



**Soňa Ondrušová**

Příprava nových porézních koordinačních polymerů, jejich charakterizace a solvotermální  
stabilita

Synthesis of novel porous coordination polymers, their characterization and solvothermal  
stability

Diplomová práce

Vedoucí závěrečné práce:  
Ing. Kamil Lang, CSc., DSc.

Konzultanti:  
RNDr. Jan Demel, Ph.D.  
Doc. Jiří Mosinger, Ph.D.

Praha, 2019

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 13.05.2019

Podpis

## **Poděkování**

Ráda bych zde poděkovala svému školiteli Ing. Kamilu Langovi, CSc., DSc. a konzultantům RNDr. Janu Demlovi, Ph.D., doc. Jiřímu Mosingerovi, Ph.D. za odbornou pomoc a věnovaný čas. RNDr. Petru Bezdičkovi, Dr. za měření práškové rentgenové difrakce, Jitce Bezdičkové za měření diferenční termické analýzy, RNDr. Janu Rohovcovi, Ph.D. za provedení elementární analýzy, Ing. Janu Rohlíčkovi, Ph.D. za řešení krystalové struktury z práškových difraktogramů a Mgr. Janu Hynkovi, Ph.D. a Ing. Danu Bůžkovi za pomoc v laboratoři. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině a blízkým za soustavnou podporu po celou dobu mého studia.

## **Abstrakt**

Předkládaná diplomová práce navazuje na již publikovanou práci<sup>39</sup>, ve které bylo použito fosfinových analogů tereftalové kyseliny k přípravě nových stabilních metalorganických sítí (MOFů) Fe-ICR-2 a Fe-ICR-4. Za použití analogických bifenylenových ligandů byly připraveny dva nové Fe-MOFy, Fe-ICR-6 a Fe-ICR-7. Isoretikulární MOFy byly také připraveny za použití  $\text{Al}^{3+}$  kovových center. Všechny materiály byly charakterizovány práškovou rentgenovou difrakcí a měřením adsorpčních izoterem. Byla také změřena jejich solvotermální stabilita po třepání a refluxování ve vodě, ethanolu a toluenu a dále také při aktivaci z vody. Jejich termální stabilita na vzduchu byla stanovena za pomoci diferenční termické analýzy.

**Klíčová slova:** koordinační polymer, metalorganická síť, stabilita, fosfinát

## **Abstract**

This diploma thesis builds on the already published work<sup>39</sup>, in which phosphinate analogs of terephthalic acid were used to prepare new stable metal-organic frameworks (MOFs) Fe-ICR-2 and Fe-ICR-4. With the use of analogous biphenylene linkers, two new Fe-MOFs were prepared – Fe-ICR-6 and Fe-ICR-7. Isorecticular MOFs were also prepared using Al<sup>3+</sup> metal centers. These materials were characterized by X-ray powder diffraction and adsorption isotherm measurements. Their solvothermal stability was measured after shaking and refluxing in water, ethanol, and toluene and activation from water. Furthermore, their thermal stability and the disintegration mechanism in air were determined by thermal analysis.

**Keywords:** coordination polymer, metal-organic framework, stability, phosphinate

## Seznam zkratek

BBPA(Me)	bifenylen-4,4'-bis(methylfosfinová) kyselina
BBPA(Ph)	bifenylen-4,4'-bis(fenylfosfinová) kyselina
DTA	diferenční termická analýza
DTG	derivační termogravimetrie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ICP-OS	emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
ICR	<u>I</u> norganic <u>C</u> hemistry <u>Ř</u> ež, materiály připravené na Ústavu anorganické chemie AV ČR v Řeži
IRMOF	izostrukturní metalorganická síť
MIL	Materials Institut Lavoisier, materiály poprvé připravené na Univerzitě Paříž VII
MOF	Metal-organic framework, metalorganická síť
MS	hmotnostní spektroskopie
NMR	nukleární magnetická resonance
PBPA(Me)	fenylen-1,4-bis(methylfosfinová) kyselina
PBPA(Ph)	fenylen-1,4-bis(fenylfosfinová) kyselina
PXRD	prášková rentgenová difrakce
SBU	sekundární stavební jednotka (secondary building unit)
TG	termogravimetrická analýza
UiO	University in Oslo, materiály připravené na Univerzitě v Oslu
ZIF	zeolito-imidazolová síť (zeolite-imidazol framework)

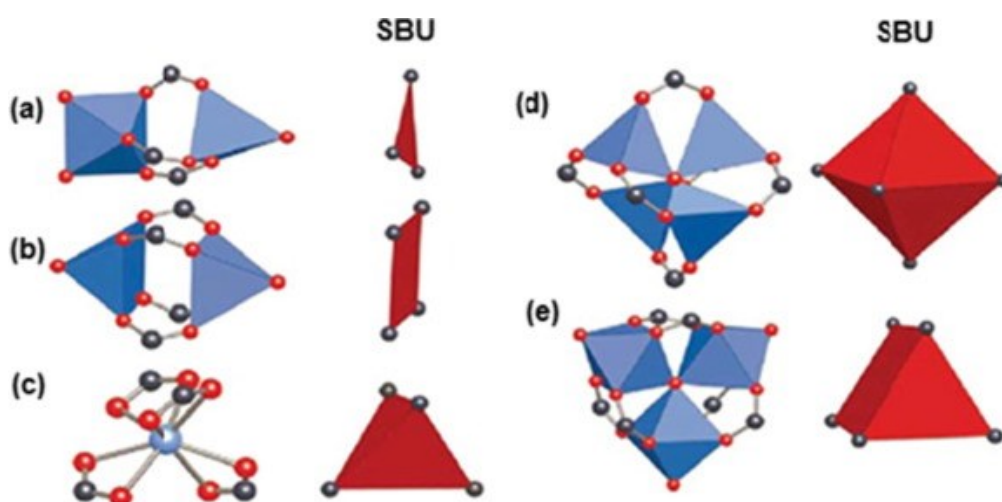
## Obsah

Úvod.....	8
Linkery.....	9
Kovová centra.....	13
Experimentální část.....	19
Použité chemikálie:.....	19
Příprava ligandů:.....	19
Příprava MOFů:.....	23
Stabilita MOFů:.....	26
Přístroje a popis měření:.....	26
Cíle práce.....	28
Výsledky a diskuze.....	30
Příprava a charakterizace Fe-ICR-MOFů.....	30
Příprava a charakterizace Al-MOFů.....	33
Stanovení solvotermálních stabilit.....	38
Stanovení termální stability.....	59
Shrnutí.....	68
Použitá literatura.....	69

## Úvod

Metalorganické sítě (MOFy) jsou porézní koordinační polymery založené na kovových centrech a organických ligandech (linkerech). Výhodou MOFů oproti jiným porézním materiálům je, kromě jejich vysoké porozity, také jejich velká variabilita a laditelnost topologie a velikosti pórů.<sup>1</sup>

Jako kovová centra slouží kovové nebo častěji oxometalické klastry, které tvoří sekundární stavební jednotky (SBU) (Obr. 1). Jako linkery slouží vícevazné ligandy, které spojují SBU do koordinačních polymerů. Volbou linkerů se dají kromě velikosti pórů a topologie MOFu měnit i chemické vlastnosti. Většinou se používají ligandy založené na karboxylových kyselinách, které jsou lineární, nebo mají planární strukturu.



Obr. 1: Příklady tvarů sekundárních stavebních jednotek.<sup>2</sup>

Díky své vysoké porositě a specifickému povrchu jsou MOFy vhodné pro adsorpci a separaci plynů, např.  $\text{CO}_2$ ,<sup>3</sup>  $\text{H}_2$ ,<sup>4</sup> nebo i molekul vody.<sup>5</sup> Dále jsou MOFy využívány k transportu látek, například jako nosiče léčiv na místo určení (drug delivery)<sup>6,7</sup>, nebo jako senzory plynů<sup>8,9,10</sup>. V neposlední řadě je lze použít jako katalyzátory. Vzhledem k jejich snadné oddělitelnosti z reakční směsi mají velké využití především v heterogenní katalýze, kde se využívají jako acidobazické,<sup>11</sup> redoxní,<sup>12</sup> fotokatalyzátory<sup>13</sup>, nebo enantioselektivní katalyzátory.<sup>14</sup> Jak kovová



centra, tak ligandy se mohou účastnit přímo katalytického cyklu, nebo mohou aktivní látku přenášet. Omezením MOFů však může být jejich nízká stabilita v porovnání s jinými porézními materiály, jako jsou například zeolity.

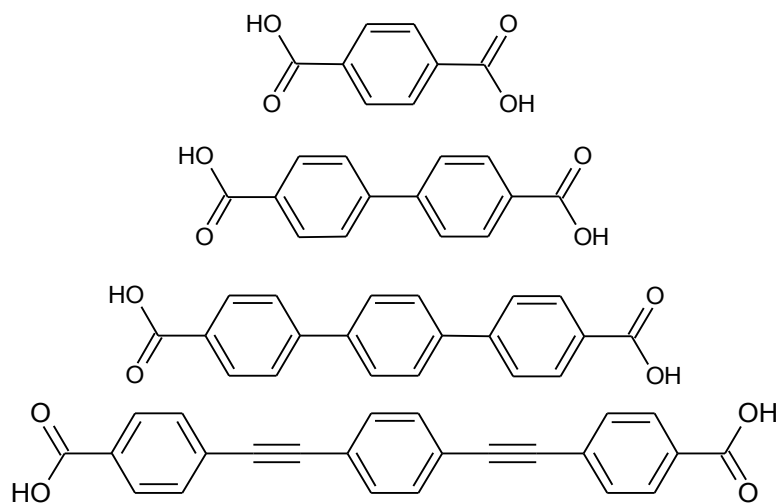
Jak již bylo řečeno na začátku, používané kovy se v MOFech nachází obvykle v podobě oxometalických klastrů. Velikost klastru, jeho symetrie a způsob navázání linkerů se odráží ve struktuře SBU (Obr. 1). Při znalosti použité SBU a tvaru a velikosti linkeru je možné předvídat výslednou strukturu vzniklého MOFu. Tato analýza umožňuje cílenou syntézu MOFů. Tomuto postupu se říká isoretikulární design.

## Linkery

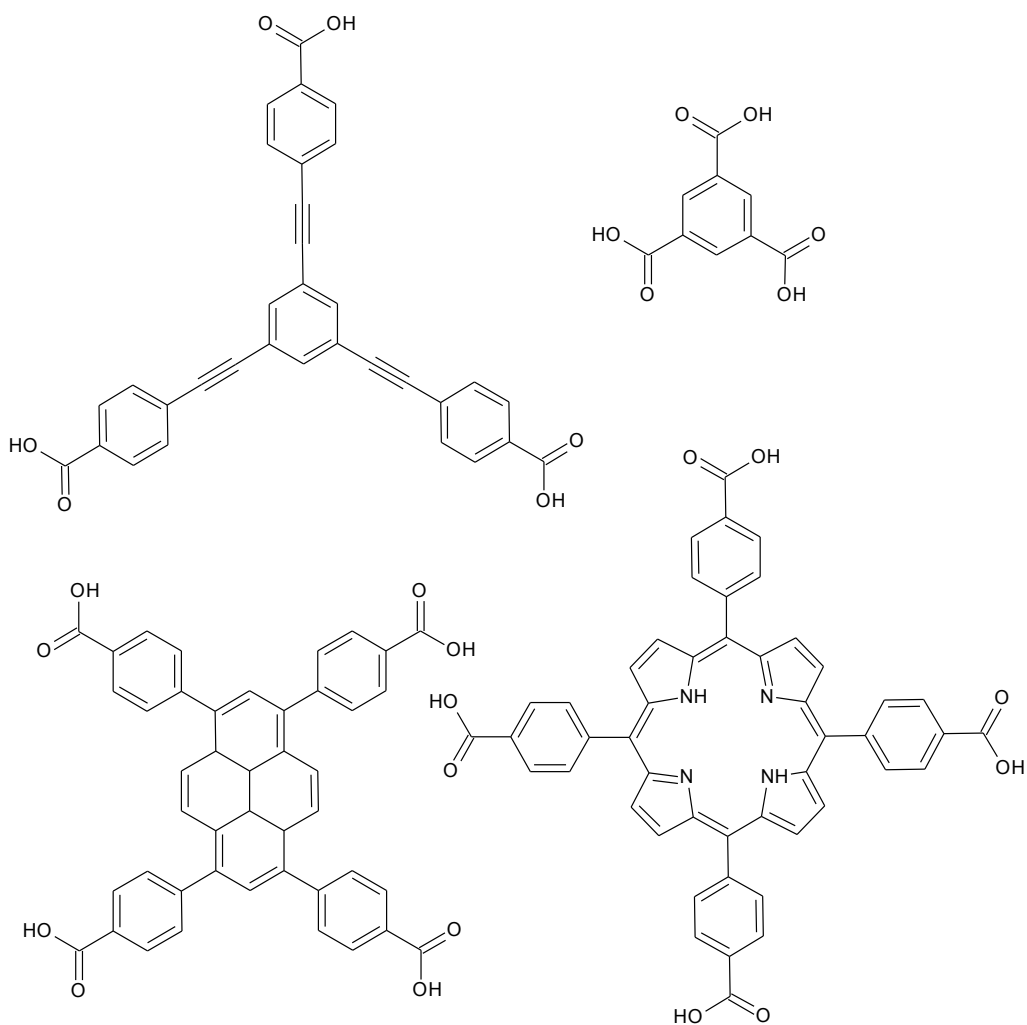
Linkery (ligandy spojující jednotlivá kovová centra) MOFů lze dělit podle různých kritérií. Jedním kritériem dělení může být vaznost nebo geometrie ligandu, od kterých se odvíjí výsledná struktura MOFů. Stabilita MOFu je dána především silou vazby mezi kovem a ligandem, a proto se ligandy obvykle rozlišují podle funkčních skupin.

### Karboxylové kyseliny

Nejčastěji používané linkery pro přípravu MOFů jsou založené na karboxylových kyselinách. To je jednak dáno jejich dostupností a dále tím, že MOFy s karboxylovými ligandy vykazují větší povrch ve srovnání s MOFy, využívajícími jiných typů linkerů. Karboxylové ligandy dobře koordinují kovy ve všech mocnostvích a dají se použít v řadě polárních rozpouštědel. Navíc u MOFů vzniklých z těchto linkerů se nejlépe předvídá výsledná struktura pomocí isoretikulárního designu. To platí především, pokud se jedná o linkery lineární nebo planární, kdy se při modifikaci linkeru (změna délky, navázání funkčních skupin) mění chemické vlastnosti či velikost pórů, při zachování topologie. Nevýhodou těchto MOFů oproti jiným je jejich poměrně nízká stabilita ve vodě a, u nižších oxidačních čísel kovových center, na vzduchu díky jejich snadné hydrolýze. Mezi běžné lineární linkery patří kyselina tereftalová a její analogy (Obr. 2),<sup>15</sup> které se využívají například v řadě MOFů UiO-66 až UiO-68. Mezi planárními linkery se využívají většinou trojvazné a především čtyřvazné ligandy, často založené na pyrenovém<sup>18</sup> nebo porfyrinovém<sup>19</sup> jádře (Obr. 3).



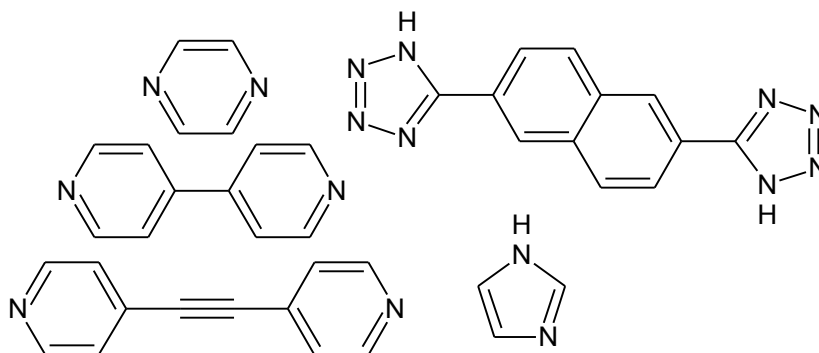
Obr. 2: Příklady lineárních karboxylových ligandů.<sup>15,16</sup>



Obr. 3: Příklady planárních karboxylových ligandů.<sup>17,18,19,20</sup>

## Dusíkaté heterocykly

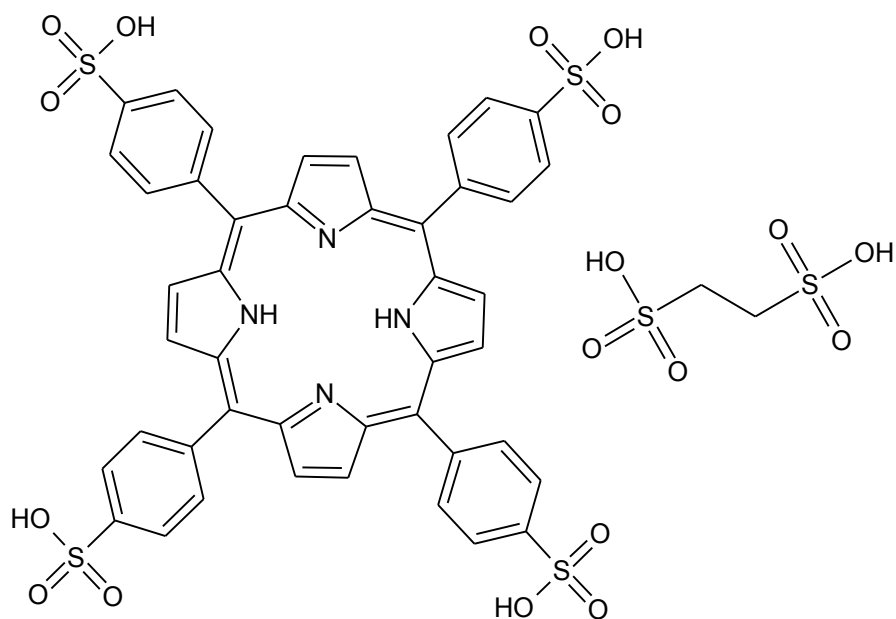
Linkery založené na azolových derivátech (Obr. 4) jsou schopné vázat velmi dobře dvojmocné kovy. Příkladem mohou být imidazolové ligandy, které spolu s dvojmocnými ionty tvoří velice stabilní řadu MOFů, tzv. zeolito-imidazolové sítě (ZIFy).<sup>21</sup> S vícemocnými kovy ale tvoří MOFy jen zřídka. Další skupina ligandů je odvozena od pyridinu. Tyto ligandy se vážou poměrně slabě, nicméně se mohou využívat pro snadnou regulaci velikosti pórů v MOFu.<sup>22</sup> Bipyridinové a od nich odvozené ligandy také slouží dobře jako pilíře pro vytváření 3D MOFů z planárních struktur.<sup>23</sup> Kvůli malému sterickému bránění kovového centra se tyto linkery často postranně substituují,<sup>24</sup> případně se kombinují s jinými ligandy, především s ligandy založenými na karboxylových kyselinách.<sup>25</sup>



Obr. 4: Příklady dusíkatých ligandů.<sup>21,22,26,27</sup>

## Sulfonové kyseliny

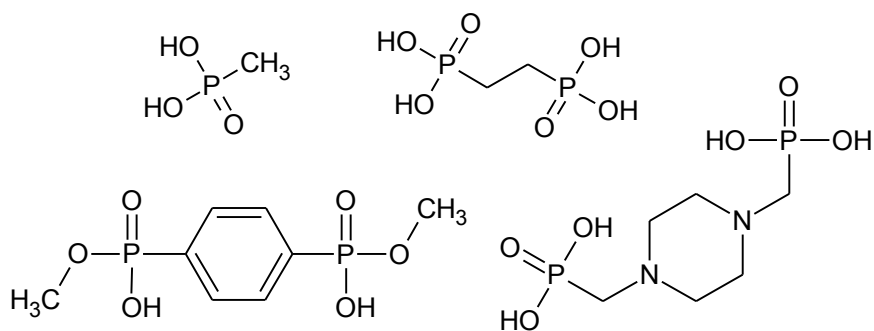
Sulfonové kyseliny (Obr. 5) tvoří s kovy vazby, které jsou iontovějšího charakteru než u kyseliny karboxylové. Proto vzniklé MOFy nejsou příliš stabilní ve vodném prostředí. Sulfonové kyseliny jsou schopné se vázat jedním, dvěma nebo i třemi kyslíky zároveň, proto se velmi obtížně odhaduje struktura připravovaných MOFů.<sup>28</sup> Oproti ostatním ligandům tvoří MOFy s polární póry,<sup>29</sup> avšak tyto MOFy si jen zřídka zachovávají porézní strukturu po odstranění rozpouštědla.<sup>30</sup>



Obr. 5: Příklady sulfonových ligandů.<sup>30,31</sup>

### Fosfonové kyseliny

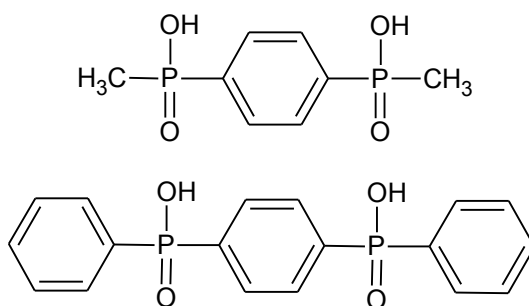
Neuspokojivá stabilita MOFů založených na karboxylových linkerech logicky vyústila ve studium porézních fosfonátů. Fosfonátové linkery (Obr. 6) se však používají daleko méně, přestože se vážou na kovové centrum výrazně pevněji než jejich karboxylové analogy. Jedním z důvodů je jejich velké množství koordinačních módů a menší rozpustnost. Většinou se musí používat ve vodných rozpouštědlech, přičemž se může využívat přidání kyseliny fluorovodíkové,<sup>32</sup> která jednak zvyšuje rozpustnost ligandů, ale také zpomaluje krystalizaci MOFů, což vede k jejich větší uspořádanosti. Další nevýhodou těchto linkerů je, že dobře uspořádané koordinační polymery jsou často neporézní, nebo naopak špatně uspořádané polymery vykazují porozitu (někdy označované za unconventional MOF).<sup>33</sup> Jako příklad fosfonátových MOFů mohou sloužit MIL-91<sup>34</sup> a MIL-25,<sup>35</sup> kdy v MIL-25 se ethan(propan)-1,2(3)-diylbis(fosfonát) váže všemi třemi kyslíky za vzniku neporézního materiálu, zatímco v mikroporézním MIL-91 se N,N'-piperazinbis(methylen fosfonát) váže pouze dvěma kyslíky. V případě vzniku porézního MOFu jsou pak jeho póry, stejně jako při použití sulfonových kyselin, polární. Kromě fosfonových kyselin se využívá i jejich monoesterů,<sup>36,37</sup> které mají k dispozici jenom dva kyslíkové atomy pro koordinaci, a je proto u nich pravděpodobnější tvorba porézních materiálů.



Obr. 6: Příklady ligandů odvozených od fosfonové kyseliny.<sup>34,35,36,38</sup>

## Fosfinové kyseliny

Fosfinové kyseliny mají, stejně jako karboxylové kyseliny, k dispozici dva kyslíkové atomy ke koordinaci. Avšak mají pevnější vazbu s kovy ve vyšších oxidačních stavech. Přestože jsou fosfinové kyseliny používány k tvorbě koordinačních polymerů již dlouhou dobu, až v roce 2018 byly připraveny na Ústavu anorganické chemie AV ČR první trvale porézní struktury ICR-2 a ICR-4. K přípravě těchto MOFů bylo použito fenylen-1,4-bis(methylfosfinové) kyseliny - PBPA(Me) a fenylen-1,4-bis(fenylfosfinové) kyseliny - PBPA(Ph)<sup>39</sup> (Obr. 7).



Obr. 7: Příklady fosfinových ligandů nahoře PBPA(Me) a dole PBPA(Ph).<sup>39</sup>

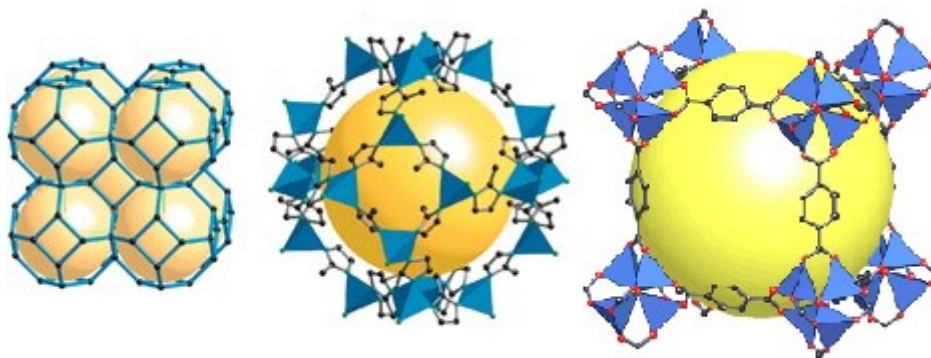
## Kovová centra

Téměř všechny kovy v periodické tabulce lze použít pro přípravu MOFů. Nejvíce se přirozeně používají prvky z d-bloku, ale i od kovů v p- a f-blocích byly připraveny významné MOFy.

Vlastnosti MOFů se odvíjí od mocnosti kovů v nich použitých. Prozatím byly připraveny materiály odvozené od jednomocných až do pětímocných kovů. Nejčastěji se však používají MOFy odvozené od  $M^{\text{II}}$ ,  $M^{\text{III}}$ , a  $M^{\text{IV}}$  kovů. Obecně platí, že čím větší má kov náboj, tím obtížněji se kontroluje krystalizace, zatímco hydrotermální stabilita je vyšší.<sup>40</sup>

## $M^{\text{II}}$

První připravené MOFy byly založené na dvojmocných kationech a do dnešní doby je na nich většina MOFů postavená. Jejich největší výhodou je především snadná příprava MOFů. Není tedy divu, že první vysoce porézní MOF-5 (Obr. 8),<sup>41</sup> je založený na  $\text{Zn}^{2+}$  kovových centrech pospojovaných lineárními linkery v podobě aniontů tereftalové kyseliny. To vedlo následně k přípravě série izostrukturních MOFů (IRMOFů) s ještě delšími linkery za účelem získání vyšší porozity. Tyto MOFy založené na tvrdých linkerech jsou však ve vodě nestabilní. Jako vhodnější se proto ukázaly MOFy založené na měkkých ligandech, převážně azolátech. Série MOFů – ZIFy (založené na  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  kationtech) díky použití vhodného linkeru (imidazolu) vykazují vysokou chemickou stabilitu. Příkladem může být především ZIF-8<sup>42</sup> (Obr. 8), který může být refluxován v methanolu, benzenu a vodě sedm dní, nebo v koncentrovaném hydroxidu sodném 24 hodin, aniž by to ovlivnilo jeho strukturu.



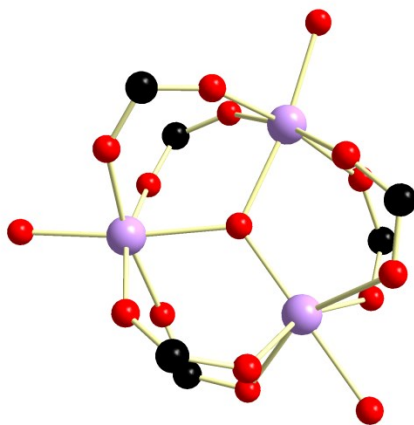
Obr. 8 : ZIF-8<sup>42</sup> (první dva vlevo) a MOF-5<sup>41</sup> (vpravo).

## $M^{\text{III}}$

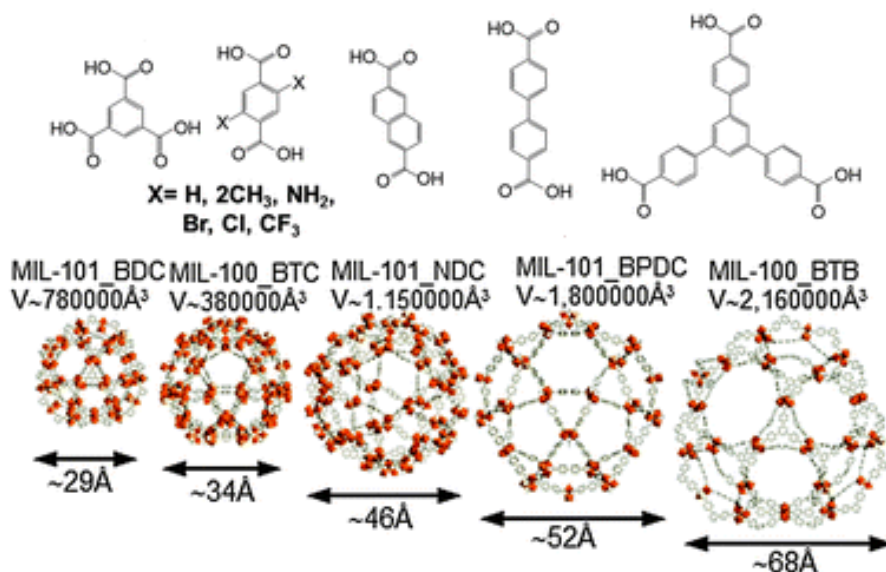
Kvůli obecně nízké hydrolytické stabilitě karboxylátových  $M^{\text{II}}$  MOFů se přešlo k syntéze MOFů založených na  $M^{3+}$  kationtech. Ty se obvykle řadí mezi tvrdé kyseliny, proto se k nim používají nejčastěji linkery založené na karboxylových skupinách. Tyto MOFy již nevykazují

stabilitu v bazických podmínkách, ale zato vykazují zvýšenou stabilitu v podmínkách kyselých. Mezi nejčastější ionty používané u těchto MOFů patří  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Ln}^{3+}$ .

MOFy založené na  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  patří jednoznačně mezi nejstabilnější ze skupiny trojmocných kovů. Stabilitou vynikají především MOFy založené na  $\text{Cr}^{3+}$ , které sice mají nižší termální stabilitu než jejich  $\text{Al}^{3+}$  analogy, ale díky vyšší kinetické stabilitě Cr-O vazby snesou náročnější podmínky v roztocích. To má za následek i obtížnější přípravu Cr-MOFů. Kovová centra jsou u těchto MOFů založena především na trimerní  $\text{MO}_6$  oktaedru (Obr. 9) a na lineárních řetězcích. Hydrolytickou stabilitu vykazaly MOFy ze série MIL-101<sup>43</sup> založené na  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  kovových centrech a lineárních karboxylových ligandech a ze série MIL-100<sup>44,45</sup> založené na trojvazných karboxylových ligandech a  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  a  $\text{Sc}^{3+}$  kovových centrech (Obr. 10). Obě tyto série jsou odvozené od trimerní  $\text{MO}_6$ . Mezi významné zástupce patří i MOFy ze série MIL-53, které jsou odvozeny od oxometalických řetězců a lineárních linkerů, které vytváří strukturu stojanu na vinné lahve (wine rack).<sup>46</sup> MOFy z této série jsou známy díky svému „breathing“ efektu, kdy se velikost pórů reverzibilně mění v závislosti na přítomnosti molekul uvnitř pórů. Struktury odvozené od těchto trojmocných kationtů mohou zaměňovat původní kovy za dvojmocné jak částečně<sup>47</sup> nebo i kompletně<sup>48</sup> při zachování původní struktury.



Obr. 9: Částý SBU u trojmocných kationtů vyskytující se u MIL-100 a 101, M atomy jsou vyznačeny fialově, O atomy červeně a C atomy černě.



Obr. 10: Porovnání MOFů MIL-100 a MIL-101 v závislosti na použitém linkeru.<sup>49</sup>

Díky tomu, že lanthanoidy se běžně vyskytují v oxidačním stavu III, nabízí se jejich využití pro design stabilních MOFů. Vzhledem k velké vzájemné podobnosti jednotlivých kovů jsou struktury odvozené od různých lanthanoidů velmi podobné. Lanthanoidová kovová centra jsou různorodá, založena na mononukleárních až nonanukleárních klastrech a řetězcích. Vzhledem k větší velikosti iontů jsou MOFy od nich odvozené méně stabilní než od výše zmíněných  $M^{3+}$ , ale i tak mohou vykazovat permanentní porozitu a termální stabilitu.<sup>50,51</sup> Lanthanoidové MOFy jsou především ceněné díky jejich fotoaktivním vlastnostem, kdy kovová centra ve struktuře MOFu mohou mít větší luminiscenční kvantové výtěžky než samotné ionty<sup>52</sup> a také díky jejich magnetickým vlastnostem.<sup>53</sup>

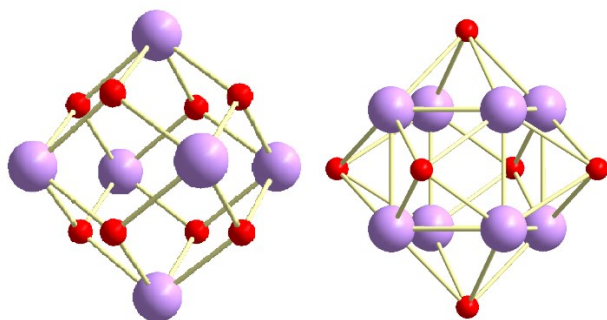
#### $M^{IV}$

Čtyřmocné kovy se obecně řadí mezi nejtvrdší kationty, a proto se silně koordinují s tvrdými ligandy, jako jsou karboxylové nebo fosfonové kyseliny. Kromě silnější vazby mezi kovem a kyslíkem pomáhá ke zvýšení stability i obvykle vyšší počet navázaných linkerů. Ty omezují přístup možných atakujících molekul, například vody. Mezi používané kationty patří především  $Ti^{4+}$  a  $Zr^{4+}$ . I tyto MOFy vykazují zvýšenou stabilitu v kyselých podmínkách, zatímco v bazických se často rozkládají. MOFy postavené na těchto kationtech jsou poměrně nové. První MOF založený na  $Zr^{4+}$  (UiO-66) byl připraven teprve v roce 2008<sup>15</sup> a první s  $Ti^{4+}$  MOF o rok později.<sup>54</sup> Vzhledem k jejich náročnější přípravě a obtížnějšímu stanovování

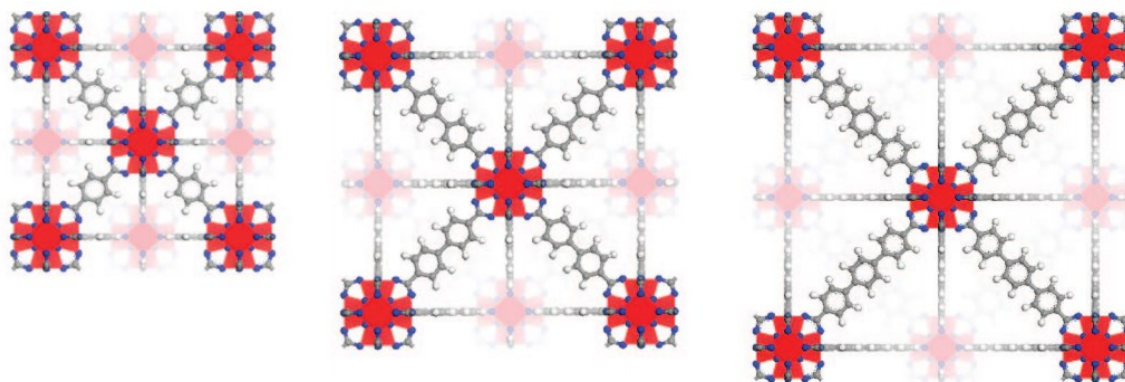


struktury byly tyto MOFy po další tři roky opomíjeny, dokud se díky modulované syntéze nepovedlo připravit první monokrystalický UiO-68-NH<sub>2</sub>.<sup>55</sup>

Zr-MOFy jsou založeny především na Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub> a Zr<sub>8</sub>O<sub>6</sub> klastrech (Obr. 11), výjimečně na samotném Zr<sup>4+</sup> iontu. Nejběžnějším SBU u Zr-MOFů je Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, který se může vázat se 12, 11, 10, 8 nebo jen 6-ti linkery při zachování struktury. V závislosti na délce ligandů lze u těchto MOFů velmi dobře ladit velikost pórů, jak bylo ukázáno u série UiO-66 až 68<sup>15</sup> (Obr. 12), kde u UiO-66 za linker používá tereftalovou kyselinu, UiO-67 bifenyl-4,4'-dikarboxylovou kyselinu a UiO-68 [1,1':4',1''-terfenyl]-4,4''-dikarboxylovou kyselinu. Za posledních deset let bylo připraveno mnoho Zr-MOFů, z nichž řada vykazuje stabilitu ve vodě. Kromě zmíněné řady UiO zde patří například PCN-222<sup>56</sup> založený na porfyrinových ligandech, nebo MIL-140<sup>57</sup> využívající lineárních linkerů. Velmi podobné jsou MOFy založené na Hf<sup>4+</sup> kovových centrech.<sup>58,59</sup> Strukturně podobné jsou i MOFy založené na Ce<sup>4+</sup>, které se však ve vodě pomalu rozkládají a jsou využívány v oxidačních reakcích.<sup>60</sup>



Obr. 11: Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub> klastr (vlevo) a Zr<sub>8</sub>O<sub>6</sub> klastr (vpravo), Zr atomy jsou vyznačeny fialově, O atomy červeně.



Obr. 12: Zleva doprava: UiO-66, UiO-67, UiO-68: v závislosti na délce ligandu se mění i velikost pórů.<sup>15</sup>

Ti-MOFy ve srovnání s Zr-MOFy vykazují řadu výhod, jako je nižší toxicita a vyšší fotokatalytická aktivita,<sup>61</sup> navíc Ti je oproti Zr v přírodě dostupnější. Přesto bylo připraveno výrazně méně Ti-MOFů, a to díky jejich obtížnější přípravě<sup>62</sup> a nestabilitě s delšími linkery. Proto se při přípravě Ti-MOFů může využívat jeho kombinace se  $\text{Zr}^{4+}$  ionty jako například ve struktuře PCN-415.<sup>63</sup>

## Experimentální část

### Použité chemikálie:

MePCl<sub>2</sub> (Acros Organics), AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, DMF (Penta), benzen (bezvodý), PhPCl<sub>2</sub>, 1,4-dibrombenzen, 4,4'-dibromobifenylyl, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, YCl<sub>3</sub> (vše Sigma-Aldrich), ethanol (absolutní, Fischer Chemical) (EtOH) byly použity bez předchozího čištění. 1,4-dioxan (bezvodý, VWR Chemicals), dichlormethan (HPLC grade, Fisher Scientific) a methanol (bezvodý, VWR Chemicals) (MeOH) byly sušeny za použití Solvent purification system SP-1 (LC Technology Solutions). Triethylamin (Sigma-Aldrich) byl čerstvě predestilovaný v přítomnosti Na pod argonem. Acetonitril (Lach:ner) sušen molekulovými sítý (3 Å, Sigma Aldrich). Příprava linkerů byla prováděna v argonové atmosféře za použití Schlenkovy techniky. Sloupcová chromatografie byla prováděna za použití Sigma-Aldrich 60 (70-230 síto, 60 Å) silika gelu.

### Příprava ligandů:

#### Příprava methyl methylfosfinátu

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 10 g (85 mmol) MePCl<sub>2</sub> a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 80 ml suchého benzenu. Do druhé, argonem propláchnuté, Schlenkovy baňky bylo přidáno 8,4 ml (208 mmol) MeOH s 11,9 ml (85 mmol) suchého triethylaminu. Směs byla chlazená ledovou lázní, zatímco byl pomalu přidáván roztok MePCl<sub>2</sub>. Vzniklá sraženina byla odfiltrována a filtrát byl odpařen do olejovité formy.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 15.6 Hz, 3H); 3.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 12.0 Hz, 3H); 7.19 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 540 Hz, 1H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 37.51.

### Příprava methyl fenylfosfinátu

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 11,6 ml (82 mmol)  $\text{PhPCl}_2$  a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 80 ml suchého benzenu. Do druhé, argonem propláchnuté, Schlenkovy baňky bylo přidáno 8,4 ml (208 mmol) MeOH s 11,9 ml (85 mmol) suchého triethylaminu. Směs byla chlazená ledovou lázní, zatímco byl pomalu přidáván roztok  $\text{MePCl}_2$ . Vzniklá sraženina byla odfiltrována a filtrát byl odpařen do olejovité formy.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.78 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 12.3$  Hz, 3H); 7.49 – 7.53 (m, 2H); 7.55 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 566$  Hz, 1H); 7.58 – 7.62 (m, 1H); 7.75 – 7.80 (m, 2H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.75.

### Příprava dimethyl fenylen-1,4-bis(methylfosfinátu)

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 1,42 g (6 mmol) 1,4-dibrombenzenu a 1,4 g (1,2 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 80 ml suchého 1,4-dioxanu, 2 ml (14 mmol) suchého triethylaminu a 1,70 g (18 mmol) methyl methylfosfinátu. Směs byla míchána při 60 °C po 96 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla odfiltrována vzniklá sraženina a filtrát byl odpařen do sucha. Následně byl rozpuštěn v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a třikrát extrahován vodou. Vodní frakce pak byly slity a odpařeny do sucha.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.55 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 14.4$  Hz, 6H); 3.64 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.2$  Hz, 6H); 7.87 – 7.97 (m, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  43.4.

### Příprava dimethyl fenylen-1,4-bis(fenylfosfinátu)

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 1,42 g (6 mmol) 1,4-dibrombenzenu a 1,4 g (1,2 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 80 ml suchého 1,4-dioxanu, 2 ml (14 mmol) suchého triethylaminu a 2,81 g (18 mmol) methyl fenylfosfinátu. Směs byla míchána při 60 °C po 96 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla odfiltrována vzniklá sraženina a filtrát byl odpařen do sucha. Následně byl rozpuštěn v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a třikrát extrahován vodou. Organická fáze byla sušena síranem hořečnatým. Po

filtraci byl roztok odpařen a produkt byl vysrážen přidáním diethyletheru. Následně byl odfiltrován a promyt do bezbarvého filtrátu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.75 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.4$  Hz, 6H); 7.43 – 7.47 (m, 4H); 7.51 – 7.54 (m, 2H); 7.78 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4H); 7.87 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 9.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  32.4.

#### Příprava dimethyl bifenylen-4,4'-bis(methylfosfinátu)

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 1,87 g (6 mmol) 4,4'-dibrombifenyly a 1,4 g (1,2 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 80 ml suchého 1,4-dioxanu, 2 ml (14 mmol) suchého triethylaminu a 1,70 g (18 mmol) methyl methylfosfinátu. Směs byla míchána při 60 °C po 96 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla odfiltrována vzniklá sraženina a filtrát byl odpařen do sucha. Následně byl rozpuštěn v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a třikrát extrahován vodou. Organická fáze byla sušena síranem hořečnatým. Roztok byl odpařen a produkt byl vysrážen přidáním diethyletheru, odfiltrován a promyt do bezbarvého filtrátu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.55 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 14.4$  Hz, 6H); 3.75 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.6$  Hz, 6H); 7.73 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4H); 7.84 (dd,  $^4J_{\text{PH}} = 10.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  44,3.

#### Příprava dimethyl bifenylen-4,4'-bis(fenylfosfinátu)

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 1,87 g (6 mmol) 1,4-dibrombifenyly a 1,4 g (1,2 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 80 ml suchého 1,4-dioxanu, 2 ml (14 mmol) suchého triethylaminu a 2,81 g (18 mmol) methyl fenylfosfinátu. Směs byla míchána při 60 °C po 96 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla odfiltrována vzniklá sraženina a filtrát byl odpařen do sucha. Následně byl rozpuštěn v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a třikrát extrahován vodou. Organická fáze byla sušena síranem hořečnatým. Roztok byl odpařen a produkt byl vysrážen přidáním diethyletheru, odfiltrován a promyt do bezbarvého filtrátu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.79 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 10.8$  Hz, 6H); 7.47 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 3.6$  Hz, 4H); 7.54 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H); 7.65 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 3.0$  Hz, 4H); 7.83 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 12.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4H); 7.88 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  33.5.

#### Fenylen-1,4-bis(methylfosfinová) kyselina - **PBPA(Me)**

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 0,80 g (3 mmol) dimethyl fenylen-1,4-bis(methylfosfinátu) a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 40 ml suchého acetonitrilu. Následně bylo po kapkách přidáno 1,2 ml (9 mmol) trimethylsilil bromidu. Směs byla míchána přes noc při 40 °C. Po ochlazení byl roztok odpařen do sucha, odparek byl rozpuštěn ve vodě a vodný roztok byl třikrát extrahován diethyletherem. Vodní frakce byla odpařena do sucha a surový produkt byl pročištěn triturací v přítomnosti acetonu.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  1.69 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 14.4$  Hz, 6H); 7.93 – 8.03 (m, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  39.3.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  15.10 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 101$  Hz); 130.56 (t,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz); 137.66 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 129$  Hz).

#### Fenylen-1,4-bis(fenylfosfinová) kyselina - **PBPA(Ph)**

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 1,01 g (3 mmol) dimethyl fenylen-1,4-bis(fenylfosfinátu) a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 40 ml suchého acetonitrilu. Následně bylo po kapkách přidáno 1,2 ml (9 mmol) trimethylsilil bromidu. Směs byla míchána přes noc při 40 °C. Po ochlazení byl produkt vysrážen vodou a pevný podíl byl odfiltrován a promyt acetonitrilem, následně vodou a nakonec acetonem.

$^1\text{H}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  7.43 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 3.0$  Hz, 4H); 7.50 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 7.2$  Hz, 2H); 7.68 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H); 7.77 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  23.1.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  129.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 13$  Hz); 131.4 (t,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz); 131.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 11$  Hz); 132.2 (s); 134.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 135$  Hz); 138.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 130$  Hz).

### Bifenylen-4,4'-bis(methylfosfinová) kyselina - **BBPA(Me)**

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 1,16 g (3 mmol) dimethyl bifenylen-4,4'-bis(methylfosfinátu) a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 40 ml suchého acetonitrilu. Následně bylo po kapkách přidáno 1,2 ml (9 mmol) trimethylsilil bromidu. Směs byla míchána přes noc při 40 °C. Po ochlazení byl roztok odpařen do sucha, odparek byl suspendován v EtOH, produkt byl odfiltrován a promyt acetonem a diethyletherem.

$^1\text{H}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  1.51 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 15.0$  Hz, 6H); 7.75 – 7.80 (m, 8H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  34.8.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  17.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 111$  Hz); 127.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz); 131.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 9$  Hz); 135.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 127$  Hz); 142.6 (s).

### Bifenylen-4,4'-bis(fenylfosfinová) kyselina - **BBPA(Ph)**

Do Schlenkovy baňky bylo přidáno 1,39 g (3 mmol) dimethyl bifenylen-4,4'-bis(fenylfosfinátu) a po následné trojnásobné evakuaci a propláchnutí argonem bylo přidáno 40 ml suchého dichloromethanu. Následně bylo po kapkách přidáno 1,2 ml (9 mmol) trimethylsilil bromidu. Směs byla míchána přes noc při 40 °C. Po ochlazení byl roztok vysrážen vodou. Pevná fáze byla odfiltrována a promyta vodou acetonem a diethyletherem.

$^1\text{H}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  7.44 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 3.0$  Hz, 4H); 7.54 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H); 7.70 – 7.79 (m, 12H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  23.7.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  127.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz); 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz); 131.5 (s); 132.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 9$  Hz); 135.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 135$  Hz); 135.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 135$  Hz); 142.5 (s).

Příprava MOFů:

#### **Fe-ICR-2**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 18,8 mg (0,08 mmol) PBPA(Me), 10,8 mg (0,04 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 5 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 24 h. Výsledný bílý prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), pětkrát promyt EtOH (před třetím promytím zůstal prášek v EtOH 2 hodiny), třikrát vodou

(před druhým promytím vzorek zůstal v H<sub>2</sub>O přes noc), čtyřikrát acetonem (před třetím promytím zůstal prášek v acetonu 1,5 hodiny) a aktivován při 80 °C ve vakuu po dobu pěti hodin.

#### **Fe-ICR-4**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 28,6 mg (0,08 mmol) PBPA(Ph), 10,8 mg (0,04 mmol) FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O a 5 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 24 h. Výsledný bílý prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt a aktivován podle postupu u Fe-ICR-2.

#### **Fe-ICR-6**

Do vialky bylo přidáno 37,2 mg (0,12 mmol) BBPA(Me) a 25 ml DMF. Po deseti minutách ultrazvukování vzorku bylo přidáno 16,2 mg (0,06 mmol) FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O s 5 ml DMF. Vialka byla zahřívána na 120 °C po dobu 72 h. Výsledný prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt a aktivován podle postupu u Fe-ICR-2.

#### **Fe-ICR-7**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 34,7 mg (0,08 mmol) BBPA(Ph), 10,8 mg (0,04 mmol) FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O a 5 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 24 h. Výsledný bílý prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt a aktivován podle postupu u Fe-ICR-2.

#### **Al-ICR-2**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 10 mg (0,04 mmol) PBPA(Me), 5,1 mg (0,02 mmol) AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O a 10 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 24 h. Výsledný bílý prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt a aktivován podle postupu u Fe-ICR-2.

#### **Al-ICR-4**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 15,2 mg (0,04 mmol) PBPA(Ph), 5,1 mg (0,02 mmol) AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O a 10 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu



24 h. Výsledný bílý prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt a aktivován podle postupu u Fe-ICR-2.

#### **Al-ICR-6**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 13,0 mg (0,04 mmol) BBPA(Me), 5,1 mg (0,02 mmol)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 10 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 24 h. Výsledný bílý prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt a aktivován podle postupu u Fe-ICR-2.

#### **Al-ICR-7**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 18,5 mg (0,04 mmol) BBPA(Ph), 5,1 mg (0,02 mmol)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 10 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 24 h. Výsledný bílý prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt a aktivován podle postupu u Fe-ICR-2.

#### **Y-ICR-2**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 5 mg (21,3 mmol) PBPA(Me), 1,94 mg (9,9 mmol)  $\text{YCl}_3$  a 5 ml absolutního EtOH. Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 96 h. Výsledný prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt dvakrát EtOH a dvakrát acetonem.

#### **Cr-ICR-2**

Do teflonového autoklávu bylo přidáno 9,7 mg (41,2 mmol) PBPA(Me), 5,5 mg (20,6 mmol)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Uzavřený autokláv byl zahříván na 250 °C po dobu 96 h. Výsledný prášek byl odstředěn (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), promyt dvakrát EtOH a dvakrát acetonem.

Stabilita MOFů:

Třepání v rozpouštědle

20 mg MOFu bylo suspendováno v 10 ml rozpouštědla - H<sub>2</sub>O, EtOH nebo toluenu a třepáno po dobu 24 hodin za pokojové teploty. Vzorky byly odstředěny (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), dvakrát promyty vodou (v případě vodných roztoků) nebo EtOH (v případě roztoků EtOH nebo toluenu), dvakrát acetonem a sušeny na vzduchu za laboratorní teploty.

Reflux v rozpouštědle

20 mg MOFu bylo suspendováno v 10 ml rozpouštědla - H<sub>2</sub>O, EtOH nebo toluenu a refluxováno po dobu 24 hodin. Vzorky byly odstředěny (Hettich Rotina 380 R, 11 000 ot/min, 5 min), dvakrát promyty vodou (v případě vodných roztoků) nebo EtOH (v případě roztoků EtOH nebo toluenu), dvakrát acetonem a sušeny na vzduchu z laboratorní teploty.

Aktivace z vody byla prováděna vysušením vzorku na vzduchu po dvojitým promytí vodou.

Přístroje a popis měření:

**Prášková rentgenová difrakce** byla v případě Al-MOFů měřena na přístroji PANalytical X'PertPRO vybaveném Cu rentgenovou lampou (napětí 40 kV, proud 30 mA) a rychlým lineárním detektorem PIXcel v reflexním Bragg-Brentenovo uspořádání. V primárním svazku byla použita maska 15 mm, Sollerova clona 0,02 rad, divergenční clona 1/8° a protirozptylová clona 1/4°. V difraktovaném svazku byla použita protirozptylová clona 1/2°, Sollerova clona 0,02 rad a Ni beta-filtr. Difraktogramy byly měřeny v rozsahu 1-80° 2θ s krokem 0,013° a akvizičním časem 500 s na krok. To představuje celkovou dobu měření cca. 3 hodiny 22 minut.

V případě Fe-MOFů byla prášková rentgenová difrakce měřena na PANalytical X'PertPRO vybaveném Co rentgenovou lampou (napětí 40 kV, proud 30 mA) a rychlým lineárním detektorem XCellerator v reflexním Bragg-Brentenovo uspořádání. V primárním svazku byla použita maska 15 mm, Sollerova clona 0,02 rad, divergenční clona 1/4° a protirozptylová clona 1/2°. V difraktovaném svazku byla použita protirozptylová clona 5.0 mm, Sollerova

clona 0,02 rad a Fe beta-filtr. Difraktogramy byly měřeny v rozsahu  $3-50^{\circ} 2\theta$  s krokem  $0,017^{\circ}$  a akvizičním časem 700 s na krok. To představuje celkovou dobu měření cca. 45 minut.

Výsledky XRD byly zpracovány v programu HighScore Plus (PANalytical, Almeo, Nizozemí, verze 3.0) za použití JCPDS PDF-2 databáze<sup>64</sup>.

**Stanovení porozity materiálů** bylo provedeno pomocí měření adsorpčních izoterm  $N_2$  při 77 K na přístroji Microtrac-Bel Belsorp maxII. Před adsorpčním experimentem byly vzorky minimálně 24 h aktivovány ve vakuu při  $80^{\circ}C$ .

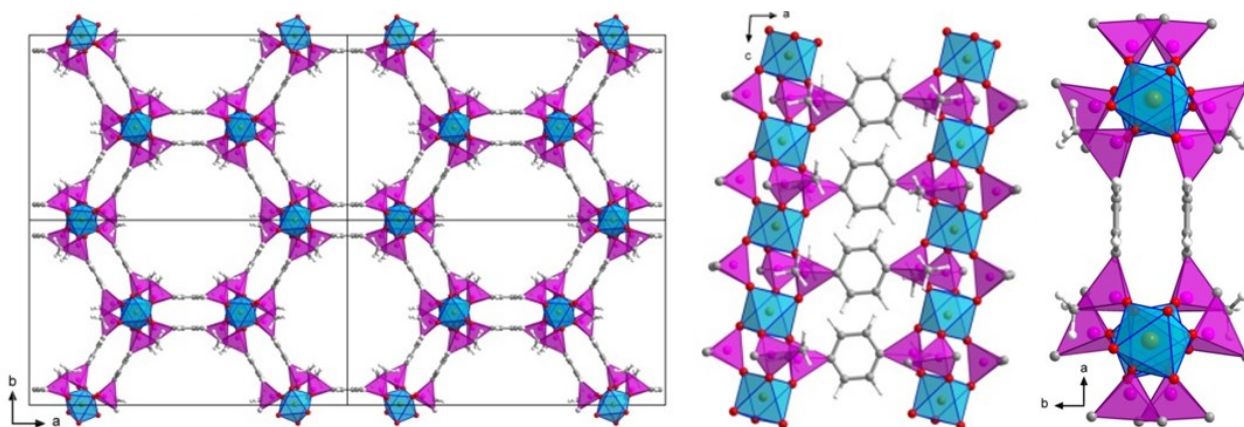
**Termální analýza (TG/DTA/MS)** byla prováděna na přístroji Setaram SETSYS Evolution-16-MS s přidruženým hmotnostním spektrometrem. Měření byla prováděna na vzduchu od 30 do  $650^{\circ}C$  v případě Fe-MOFů, od 30 do  $750^{\circ}C$  v případě Al-MOFů se zvyšováním teploty rychlostí  $10^{\circ}C$  za minutu.

**$^1H$  a  $^{31}P$  NMR spektra** byla měřena na JEOL 600 MHz NMR spektrometru.

**Obsah Al, Fe a P** byl stanoven emisní spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji IRIS Intrepid II, Thermo Electron Corp. vybaveným axiálním plazmovým a ultrazvukovým CETAC rozprašovačem, model U-5000AT+. Vzorky byly mineralizovány mikrovlnným zářením (výkon 250 W, doba 90 min) ve směsi  $HNO_3$  a HF.

## Motivace a cíle práce

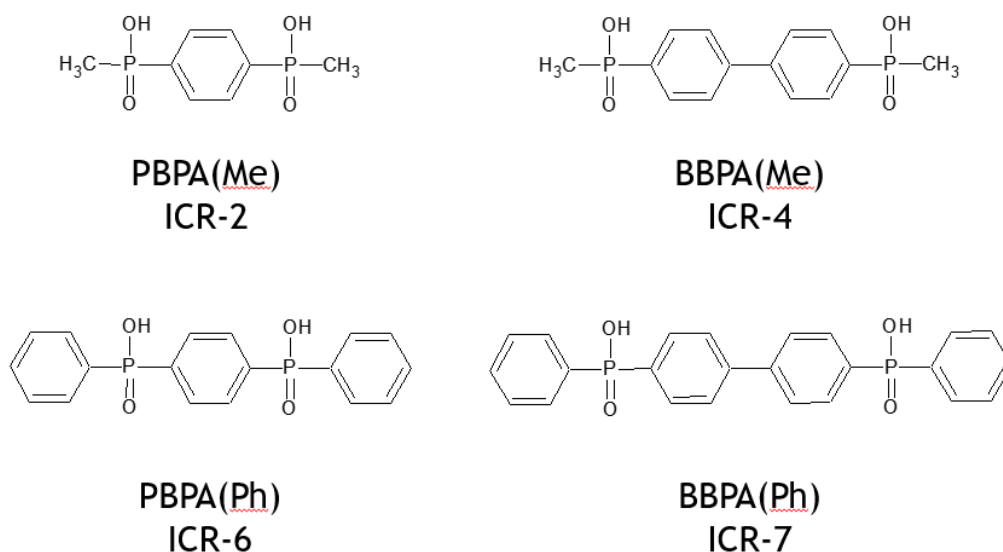
Fosfinová kyselina má, stejně jako kyselina karboxylová, dva kyslíkové atomy. Dá se proto očekávat, že obě tyto kyseliny budou vytvářet MOFy s podobnou strukturou. Kyselina fosfinová však patří mezi tvrdší ligandy, a proto by se podle teorie tvrdých a měkkých, kyselin a zásad měla pevněji vázat ke tvrdým kationtům. Výhodou fosfinových linkerů je i jejich možná variabilita, kdy kromě spaceru – části molekuly, který odděluje fosfinátové skupiny – lze modifikovat i alkylovou nebo arylovou skupinu navázanou na atom fosforu. Do přípravy Fe-ICR-2 a Fe-ICR-4 v roce 2018 však nebyl zaznamenán žádný trvale porézní materiál vystavěný z fosfinových linkerů. Při použití PBPA(Me) a  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  byly připraveny tři nové materiály: Fe-ICR-1 (při 220 °C v  $\text{H}_2\text{O}$ , Fe:PBPA(Me) v poměru 1:2), Fe-ICR-2 (při 250 °C v EtOH, Fe: PBPA(Me) v poměru 1:2), Fe-ICR-3 (při 220 °C v DMF, Fe:PBPA(Me) 2:1).<sup>39</sup> Materiál Fe-ICR-2 vykazuje porézní strukturu s velikostí pórů 0,9 nm a povrchem 906  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Tento materiál je založený na řetězcích přes fosfor můstkově pospojovaných oktaedru železa, kdy propojováním těchto řetězců dochází ke vzniku hexagonálních pórů (Obr. 13). Stabilita tohoto MOFu byla ověřena refluxováním v  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH a toluenu (Obr. 27, Obr. 28).



Obr. 13: Struktura Fe-ICR-2, Fe atomy jsou vyznačeny zeleně, O červeně, C šedě a H bíle. Fialově je značený tetraedr fosforu a modře Fe sekundární stavební jednotka.

Pro vyzkoušení možné variability linkerů za zachování strukturního motivu a současného ladění vlastností pórů alkylovou nebo arylovou skupinou na atomu fosforu byl připraven

analog PBPA(Me), ve kterém je nahrazena methylová skupina skupinou fenylovou. PBPA(Ph) - fenylen-1,4-bis(fenylfosfinová) kyselina se nechala reagovat za analogických podmínek jako u Fe-ICR-2 za vzniku Fe-ICR-4 (Obr. 16). Jak vyplývá z porovnání naměřených adsorpčních izoterm těchto MOFů (Obr. 17), Fe-ICR-4 má díky bránícím fenylovým skupinám podstatně menší porozitu než Fe-ICR-2. Z důvodu možného navýšení povrchu ICR MOFů byly připraveny i analogické linkery s delšími spacery: bifenylen-4,4'-bis(methylfosfinová) kyselin – BBPA(Me) a bifenylen-4,4'-bis(fenylfosfinová) kyselina - (BBPA)Ph.



Obr. 14: Linkery použité při přípravě ICR MOFů.

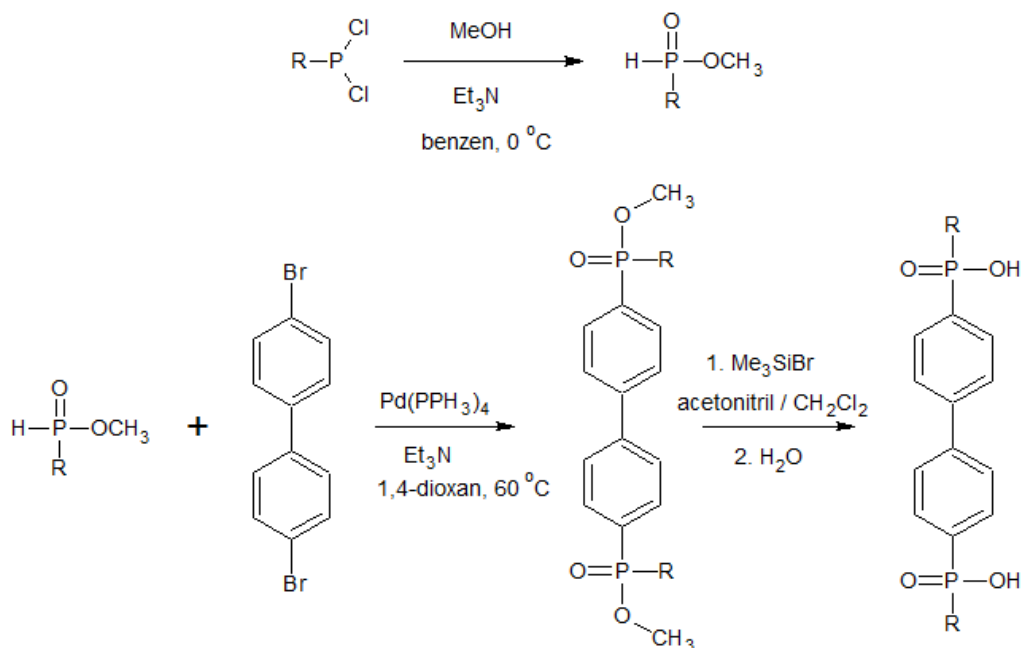
Cílem diplomové práce byla

- syntéza linkerů PBPA(Me), PBPA(Ph), BBPA(Me) a BBPA(Ph),
- příprava Fe-MOFů a Al-MOFů za použití linkerů PBPA(Me), BBPA(Me), PBPA(Ph) a BBPA(Ph) a jejich charakterizace,
- analýza možnosti ladění velikostí pórů těchto MOFů volbou linkeru,
- stanovení solvotermální a termální stability těchto MOFů.

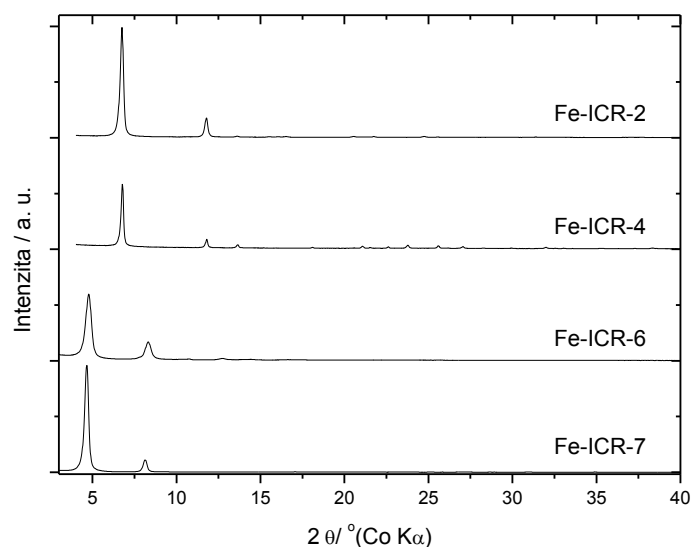
## Výsledky a diskuze

### Příprava a charakterizace Fe-ICR

BBPA(Me) a BBPA(Ph) byly připraveny analogicky k již publikovanému postupu za použití 1,1'-dibrombifenyly (Obr. 15).<sup>39</sup> Příprava MOFů probíhala hydrotermální syntézou, podobně jako v případě Fe-ICR-2 a Fe-ICR-4.<sup>39</sup> V autoklávech se nechal zreagovat příslušný linker s  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v EtOH při 250 °C při molárním poměru Fe:linker = 1:2. V případě BBPA(Ph) došlo k vytvoření obdobné fáze Fe-ICR-7. U BBPA(Me) tyto podmínky vedly k vytvoření směsi dvou fází. Podmínky byly optimalizovány (120 °C v DMF po dobu 3 dnů) tak, aby došlo k vytvoření jedné analogické fáze – ICR-6 (Obr. 16). Krystalinita však byla nižší než v případě Fe-ICR-7. Z tohoto důvodu byla, ve spolupráci s Janem Rohlíčkem z Fyzikálního ústavu AV ČR, struktura vyřešena pouze u Fe-ICR-7 (Tab. 2) a pro Fe-ICR-6 byla struktura modelována tak, aby simulovaný práškový záznam byl v dobré shodě s experimentálními daty. Z elementární analýzy máme přitom informaci, že stejně jako u předchozích MOFů se na jedno kovové centrum váže 1,5 difosfinové kyseliny (Tab. 1).



Obr. 15: Obecná příprava linkerů.



Obr. 16: Difraktogramy Fe-ICR-2,4,6,7. Difraktogramy jsou vertikálně posunuty pro zamezení překryvů.

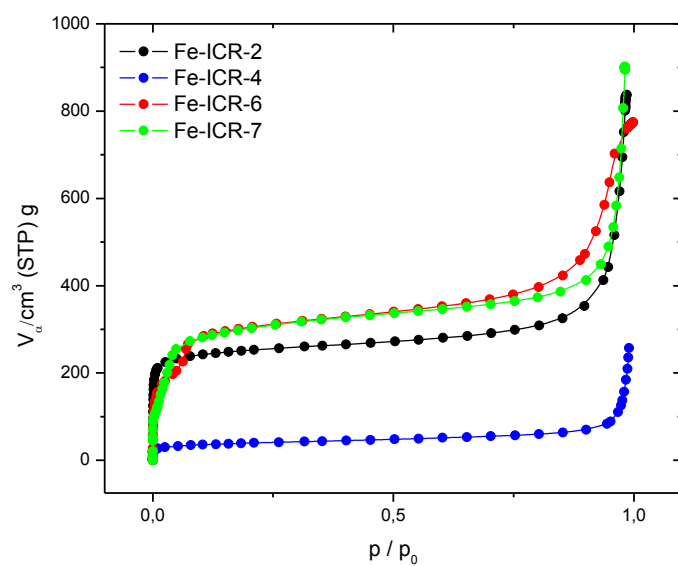
Tab. 1: Stanovené molární poměry Fe:3P.

Vzorek	Fe-ICR-2	Fe-ICR-4	Fe-ICR-6	Fe-ICR-7
Fe ku 3P	0,96	1,03	1,07	0,95

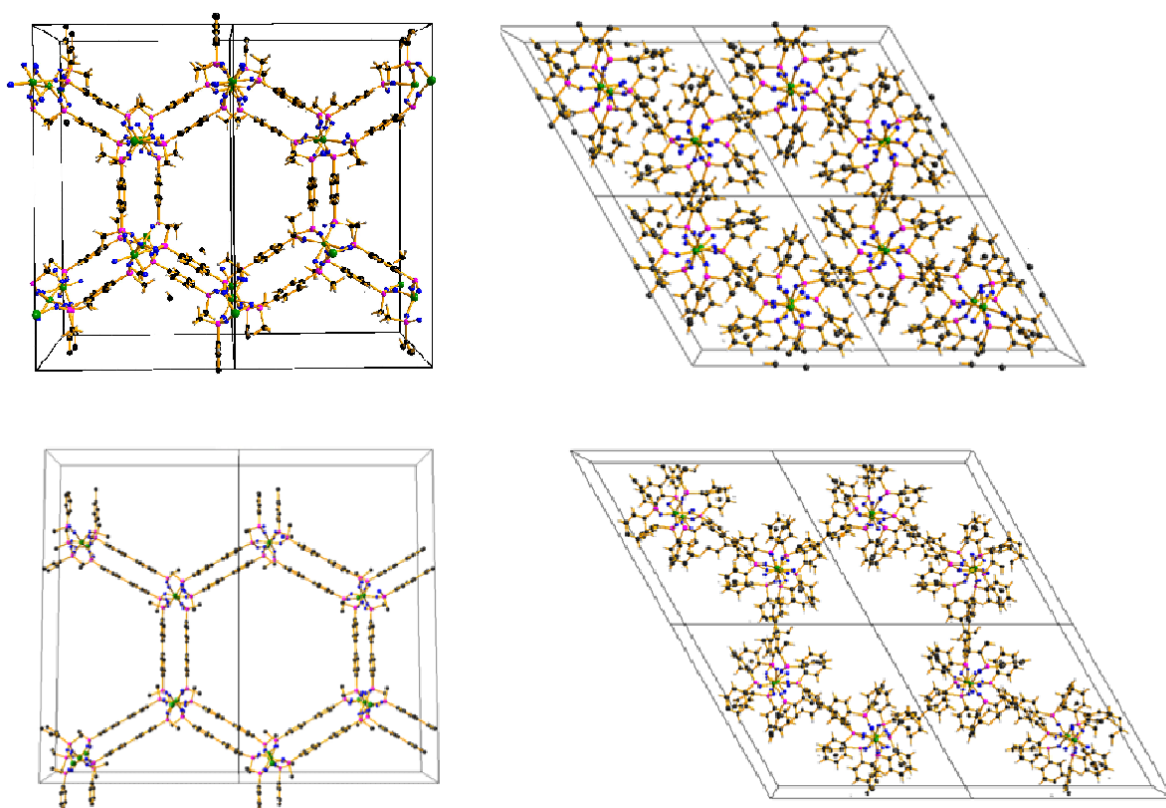
Tab. 2: Krystalografická data Fe-ICR-7.

Soustava	Klencová
Prostorová grupa	P-3
a [Å]	25,0601(14)
c [Å]	9,5903(6)
V [Å <sup>3</sup> ]	5215,89(50)
Z	1

Velikost povrchu těchto MOFů byla určena pomocí adsorpčních izoterm dusíku (Obr. 17). Z grafu je vidět, že v případě použití delších linkerů je velikost povrchu skutečně vyšší, a že nahrazení methylové skupiny fenylovou, především u kratších linkerů, vede ke snížení povrchu. Přehled povrchů Fe-ICR je shrnut v Tab. 5, porovnání struktury a zaplnění pórů je znázorněno na Obr. 18.



Obr. 17: Adsorpční izotermie Fe-ICR-2,4,6,7 při 77 K.



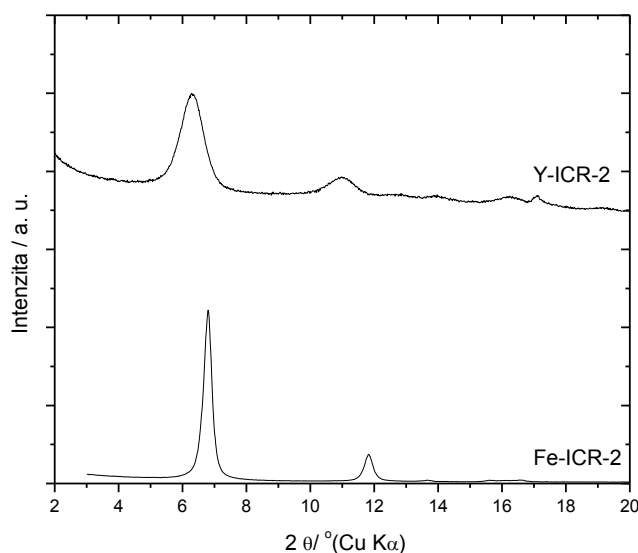
Obr. 18: Porovnání struktury a zaplnění pórů – nahoře zleva doprava Fe-ICR-2 a Fe-ICR-4, dole Fe-ICR-6 a Fe-ICR-7.



## Příprava a charakterizace Y-ICR-2, Cr-ICR-2 a Al-ICR

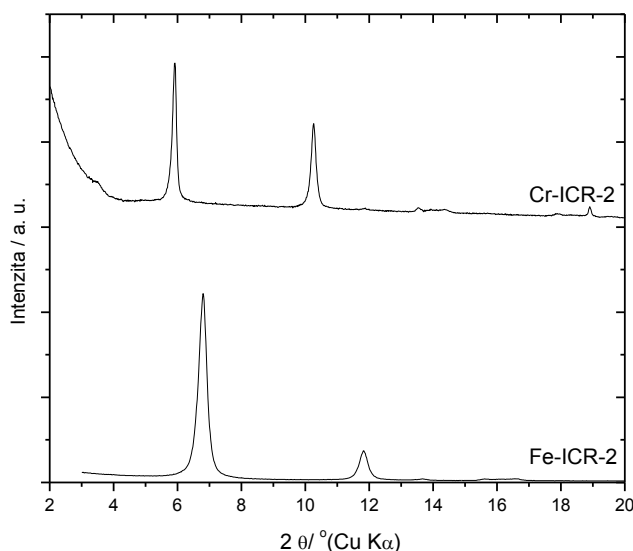
Vzhledem k podobnosti  $\text{Fe}^{3+}$  a dalších  $\text{M}^{3+}$ , bylo dalším úkolem připravit analogické MOFy s dalšími  $\text{M}^{3+}$  kovy. Především  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  jsou známy, stejně jako  $\text{Fe}^{3+}$ , svou schopností tvořit velmi stabilní MOFy s karboxylovými kyselinami,  $\text{Ln}^{3+}$  navíc mohou vykazovat luminiscenci.

Ze studovaných lanthanoidů ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) se materiál s krystalickou strukturou, která je obdobná se strukturou Fe-ICR, nepovedlo připravit. Podařilo se však připravit Y-ICR-2 při 250 °C v EtOH a za molárního poměru Y:PBPA(Me) = 1:2. Z práškových difraktogramů vyplývá, že struktura tohoto MOFu je pravděpodobně analogická struktuře Fe-ICR-2 (Obr. 19). Jeho povrch je  $543 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , má ale mnohem nižší krystalinitu než Fe-ICR-2.



Obr. 19: Porovnání difraktogramů Y-ICR-2 a Fe-ICR-2.

V případě  $\text{Cr}^{3+}$  se také podařilo připravit materiál se strukturou podobnou Fe-ICR-2 (Obr. 20) při 250 °C ve vodě ( $\text{Cr}:\text{PBPA}(\text{Me}) = 1:2$ ). Stejně jako v případě  $\text{Y}^{3+}$  je tento MOF porézní s povrchem  $647 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Bohužel, reprodukovatelnost přípravy Cr-ICR-2 s tímto povrchem byla nízká.

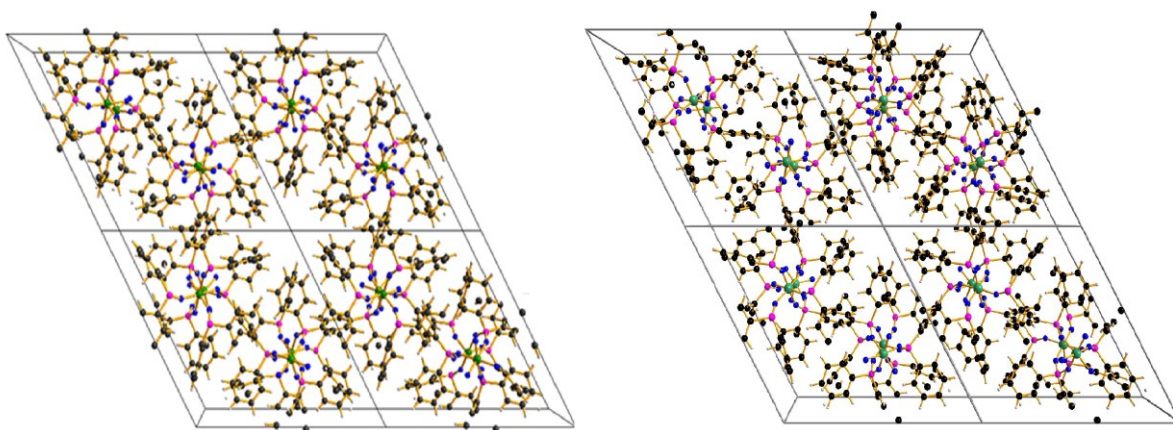


Obr. 20: Porovnání difraktogramů Cr-ICR-2 a Fe-ICR-2.

Oproti tomu, při použití  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a za stejných podmínek jako v případě  $\text{Fe}^{3+}$  se podařilo reprodukovatelně připravit celou sérii MOFů – od Al-ICR-2 do Al-ICR-7. Ukazuje se, že Al-ICR mají nižší krystalinitu než jejich  $\text{Fe}^{3+}$  analogy; výjimkou je Al-ICR-4, jehož struktura byla vyřešena z práškového XRD Janem Rohlíčkem z Fyzikálního ústavu AV ČR (Tab. 3). U tohoto MOFu byl potvrzen předpoklad, že Fe-ICR-4 a Al-ICR-4 jsou izostrukturální (Obr. 21).

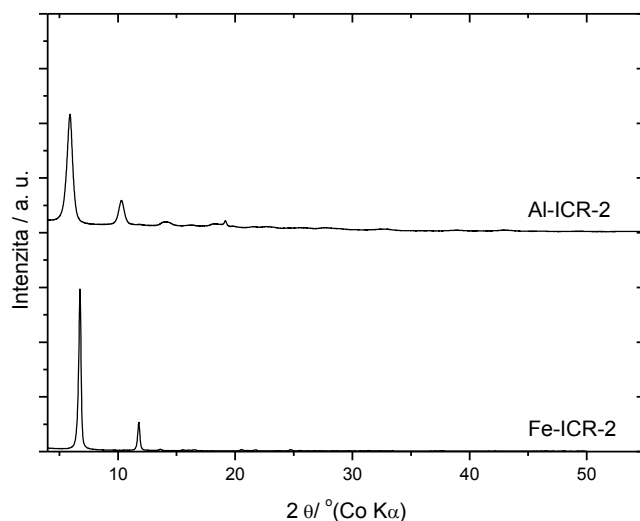
Tab. 3: Krystalografická data Al-ICR-4.

Soustava	Klencová
Prostorová grupa	P-3
a [Å]	17,2076
c [Å]	9,3915
V [Å <sup>3</sup> ]	2408,28
Z	4

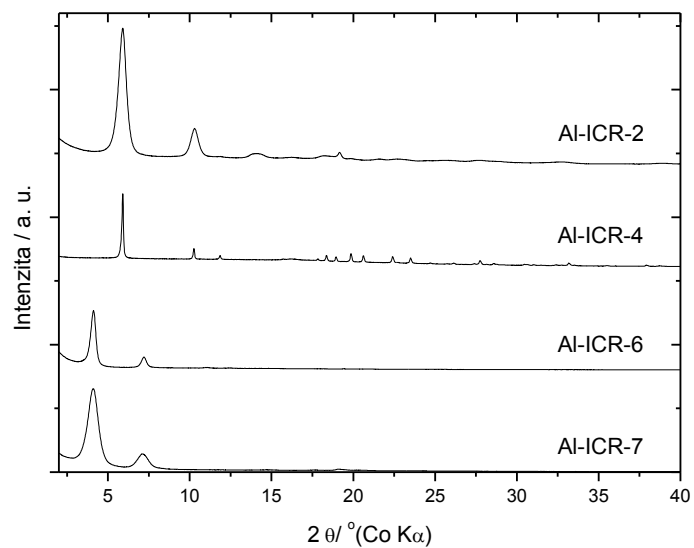


Obr. 21: Porovnání strukturních jednotek Fe-ICR-4 a Al-ICR-4.

Na Obr. 23 je porovnání práškových difraktogramů jednotlivých Al-ICR-MOFů. Je zajímavé, že neporézní analogy ICR-1 a ICR-3 se v jejich Al verzi nepodařilo připravit. V případě Al-ICR-6 vzniká čistá fáze MOFu i při 250°C v EtOH, čímž se liší od svého Fe-analogu připravovaného v DMF. Jak bylo potvrzeno v případě ICR-4 a vzhledem k velké vzájemné podobnosti i práškových XRD dalších Al-ICR a Fe-ICR (Obr. 22), je na místě předpokládat, že i zbylé Al-ICR mají analogickou strukturu. I v tomto případě se zjistilo, že na jedno kovové centrum připadá 1,5 difosfinové kyseliny (Tab. 4). Stejně jako u Fe-ICR platí, že největší povrch vykazuje Al-ICR-6. Díky krátkému linkeru a fenylové skupině uvnitř pórů má zase Al-ICR-4 povrch nejmenší (Obr. 24). Přehled velikostí povrchů všech Al-ICR je opět shrnut v Tab. 5.



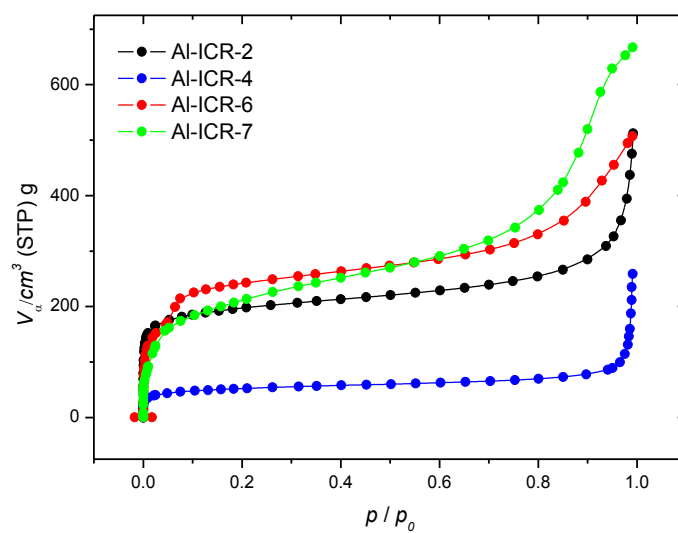
Obr. 22: Porovnání difraktogramů Al-ICR-2 a Fe-ICR-2.



Obr. 23: Difraktogramy Al-ICR-2,4,6,7. Difraktogramy jsou vertikálně posunuty pro zamezení překryvů.

Tab. 4: Stanovené molární poměry Al:3P.

Vzorek	Al-ICR-2	Al-ICR-4	Al-ICR-6	Al-ICR-7
Al ku 3P	1,02	0,89	0,96	0,93



Obr. 24: Adsorpční izotermy Al-ICR-2,4,6,7 při 77 K.

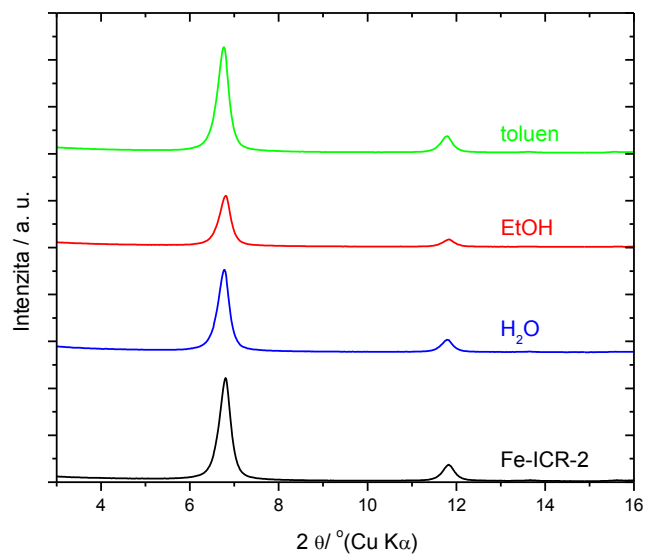
### Stanovení solvotermální stability

Solvotermální stability ICR MOFů byly stanoveny jejich ošetřením v různých rozpouštědlech, konkrétně ve vodě, EtOH a toluenu. MOFy byly v těchto rozpouštědlech po 24 hodin třepány nebo refluxovány. Protože Zr-MOFy si ve vodné suspenzi udrží strukturu a ztrácí ji až při vysoušení z vody (aktivaci), byly taktéž připravené ICR MOFy aktivovány z vody. Naměřené povrchy MOFů před a po ošetření jsou shrnuty v Tab. 5. V případě refluxování ICR-4, dochází k zaplnění pórů rozpouštědlem, které se nedaří aktivací odstranit. To je dáno právě malou velikostí pórů u této struktury. Proto nebyly měřeny adsorpční izotermy těchto MOFů po ošetření.

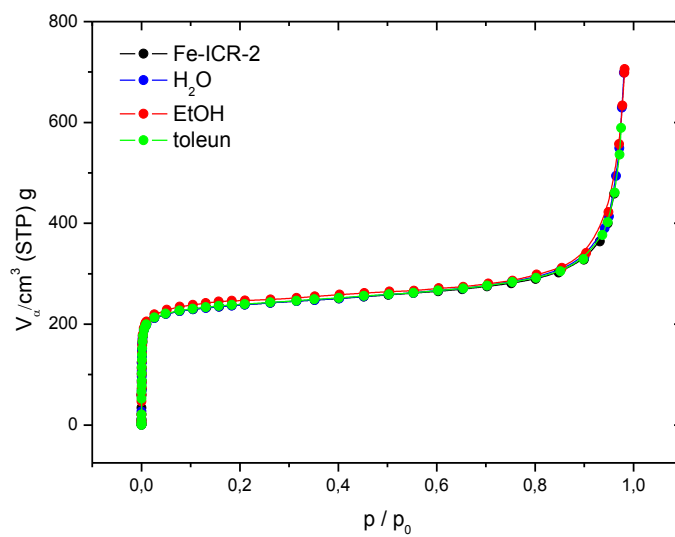
Tab. 5: Měrný povrch Fe-ICR a Al-ICR před a po ošetření vodou, EtOH a toluenem v  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

	Bez ošetření	Třepání			Reflux			Aktivace z vody
		H <sub>2</sub> O	EtOH	toluen	H <sub>2</sub> O	EtOH	toluen	
Fe-ICR-2	906	917	952	921	738	585	790	969
Fe-ICR-4	165	-	-	-	-	-	-	-
Fe-ICR-6	863	911	720	920	142	846	892	786
Fe-ICR-7	595	512	629	563	448	507	626	598
Al-ICR-2	933	887	915	908	851	806	878	836
Al-ICR-4	190	-	-	-	-	-	-	-
Al-ICR-6	1091	896	927	991	140	1151	1326	630
Al-ICR-7	576	685	647	621	400	650	662	619

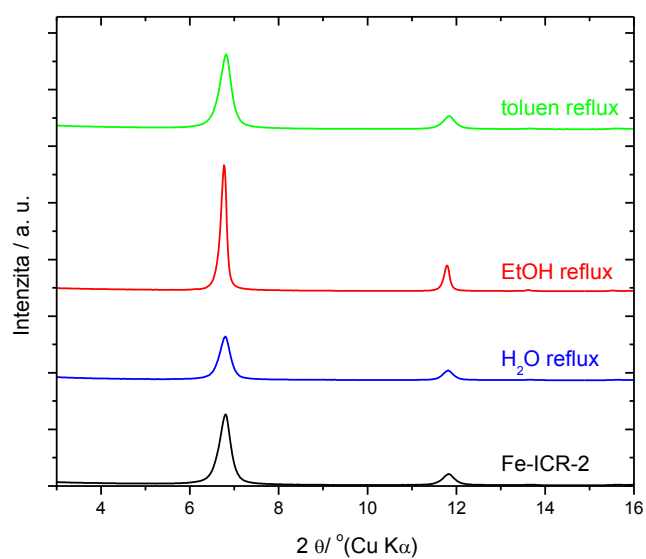
Jak již bylo zmíněno výše, Fe-ICR-2 si zachovává strukturu a povrch při třepání v různých rozpouštědlech (Obr. 25, Obr. 26). Po refluxování, především v EtOH, dochází již k mírné ztrátě krystalinity a měrného povrchu (Obr. 27, Obr. 28). Taktéž při aktivaci z vody je struktura MOFu zachována (Obr. 29, Obr. 30).



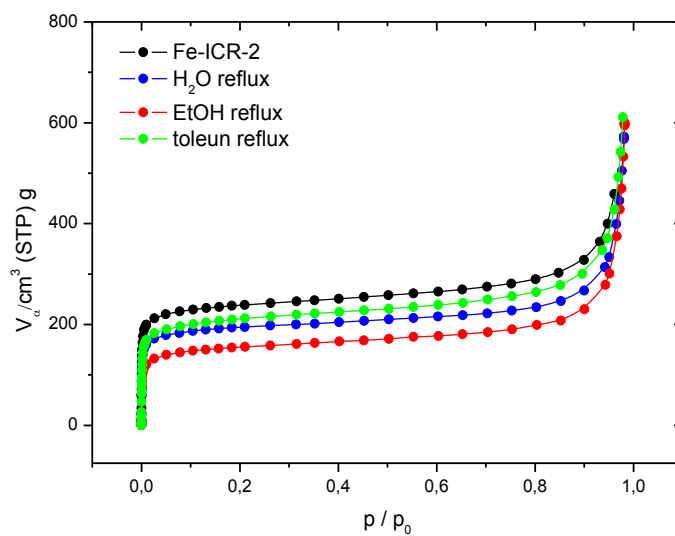
Obr. 25: Difraktogramy Fe-ICR-2 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



Obr. 26: Adsorpční izotermy Fe-ICR-2 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.

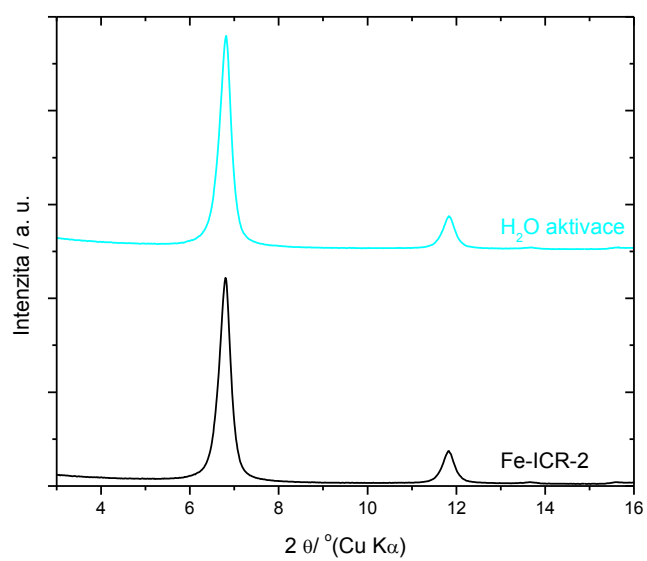


Obr. 27: Difraktogramy Fe-ICR-2 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.

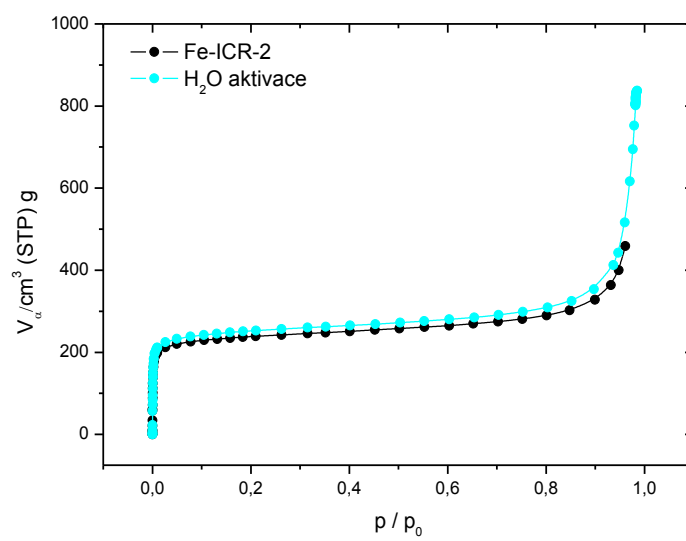


Obr. 28: Adsorpční izotermy Fe-ICR-2 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.



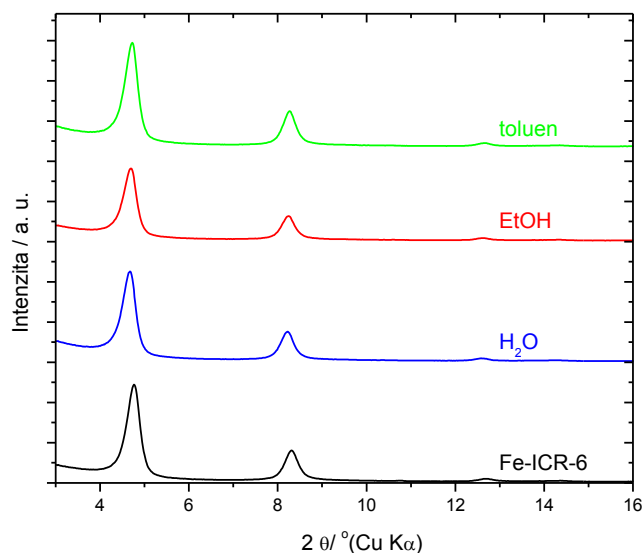


Obr. 29: Difraktogramy Fe-ICR-2 a Fe-ICR-2 po aktivaci z vody.

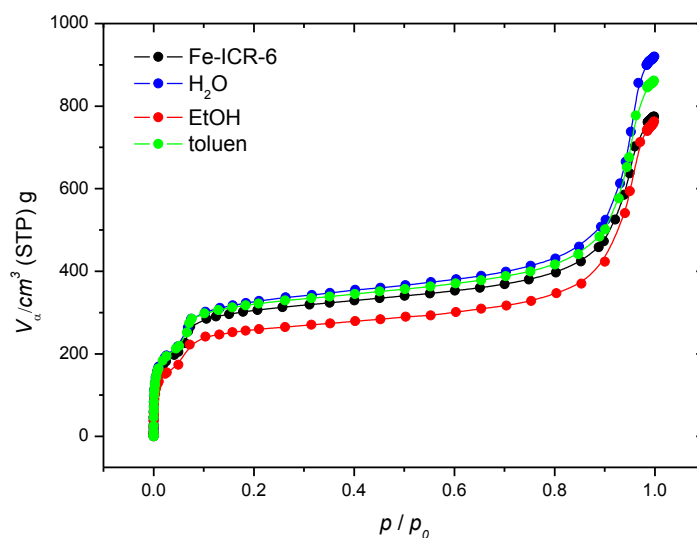


Obr. 30: Adsorpční izotermy Fe-ICR-2 před a po aktivaci z vody.

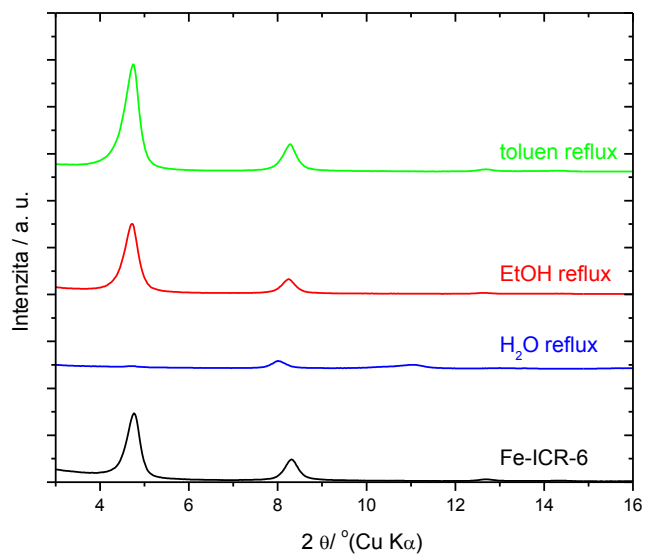
U Fe-ICR-6 dochází, stejně jako u Fe-ICR-2, k zachování struktury a porozity (s výjimkou EtOH) při třepání v různých rozpouštědlech (Obr. 31, Obr. 32). Také refluxování v EtOH a toluenu snáší velmi dobře, nicméně po refluxování ve vodě dochází ke zhroucení struktury a tím i ke ztrátě porozity (Obr. 33, Obr. 34). Aktivace z vody však tento MOF příliš neporuší, je zde pouze mírný pokles porozity (Obr. 35, Obr. 36).



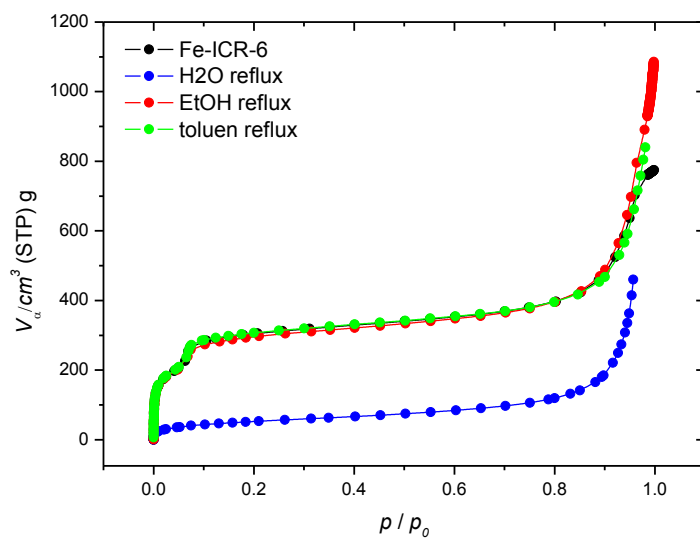
Obr. 31: Difraktogramy Fe-ICR-6 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



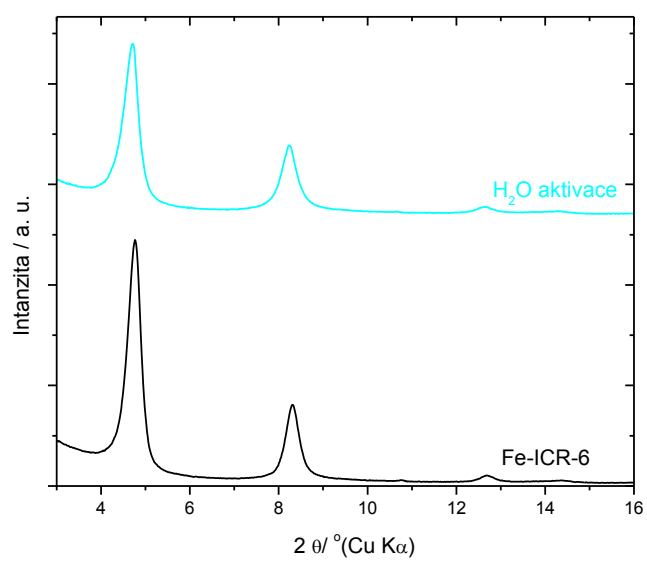
Obr. 32: Adsorpční izotermy Fe-ICR-6 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



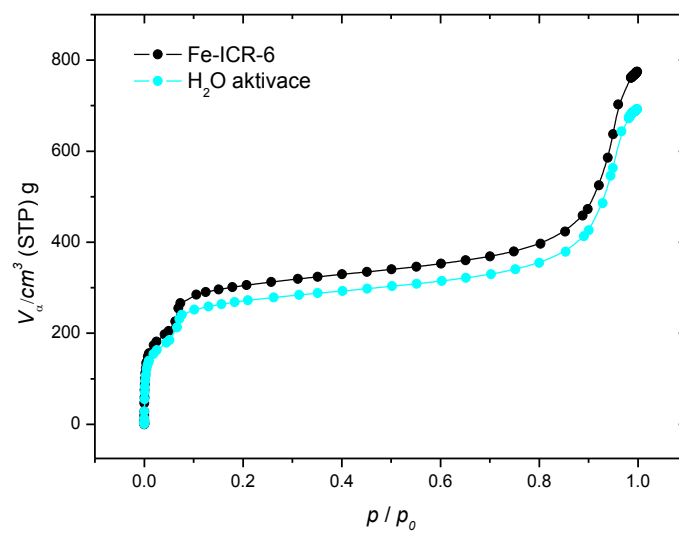
Obr. 33: Difraktogramy Fe-ICR-6 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.



Obr. 34: Adsorpční izotermy Fe-ICR-6 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.

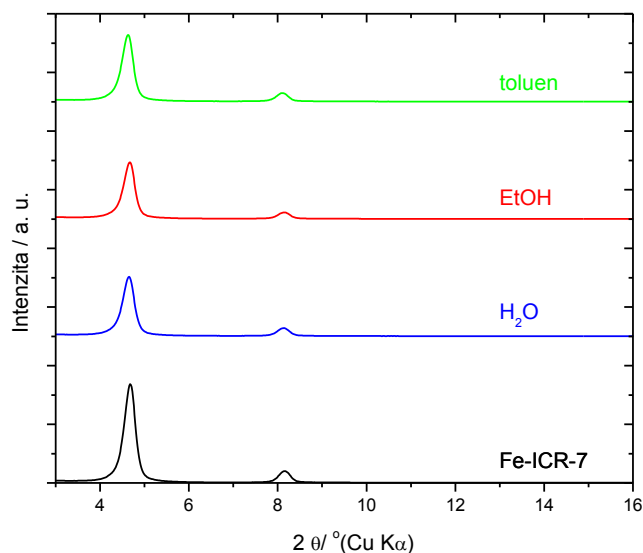


Obr. 35: Difraktogramy Fe-ICR-6 a Fe-ICR-6 před a po aktivaci z vody.

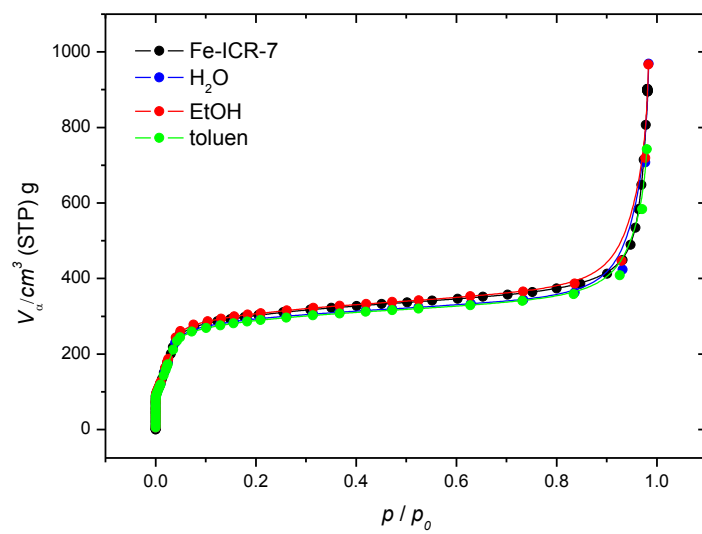


Obr. 36: Adsorpční izotermy Fe-ICR-6 před a po aktivaci z vody.

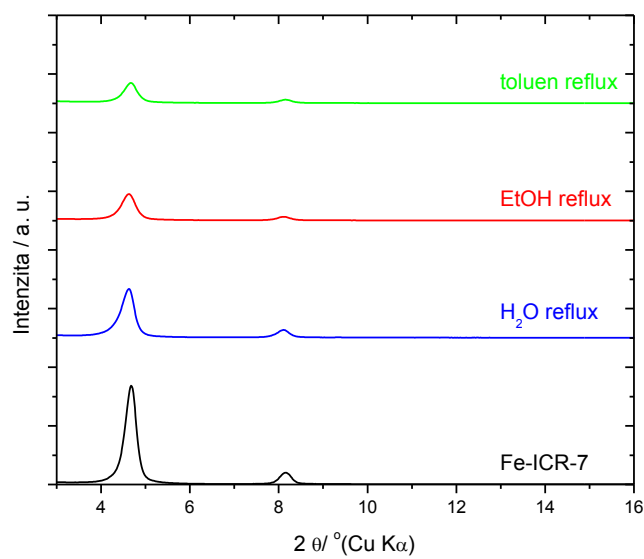
Fe-ICR-7 je opět stabilní při třepání v různých rozpouštědlech (Obr. 37, Obr. 38), navíc také při refluxování v nich. Pouze při refluxování ve vodě dochází k mírnému poklesu porozity (Obr. 39, Obr. 40). A stejně jako u předchozích MOFů, aktivace z vody nemá vliv na jeho krystalickou strukturu a porozitu (Obr. 41, Obr. 42). Pravděpodobně díky fenylovým skupinám mířícím dovnitř póru je struktura stabilnější ve vroucí vodě než v případě Fe-ICR-6.



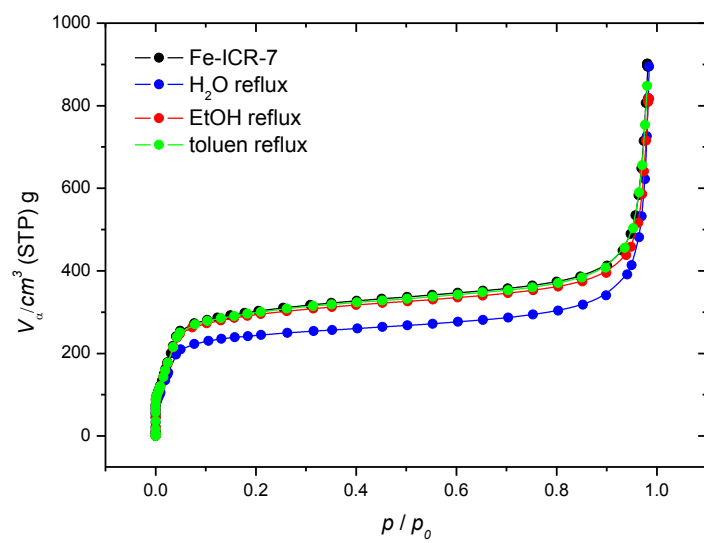
Obr. 37: Difraktogramy Fe-ICR-7 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



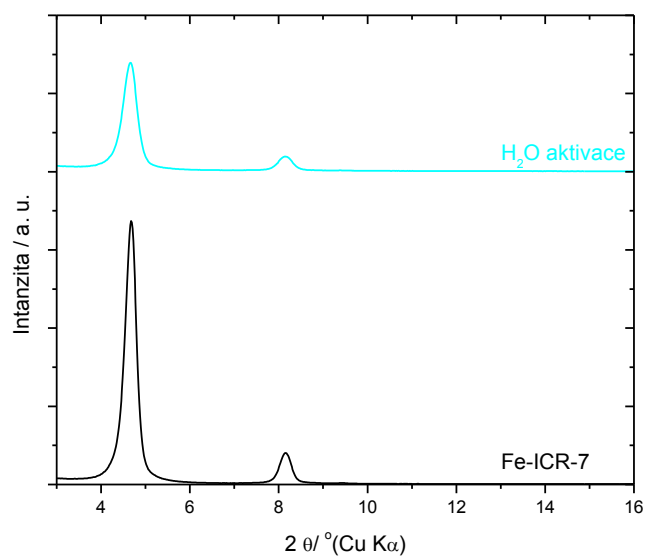
Obr. 38: Adsorpční izotermny Fe-ICR-7 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



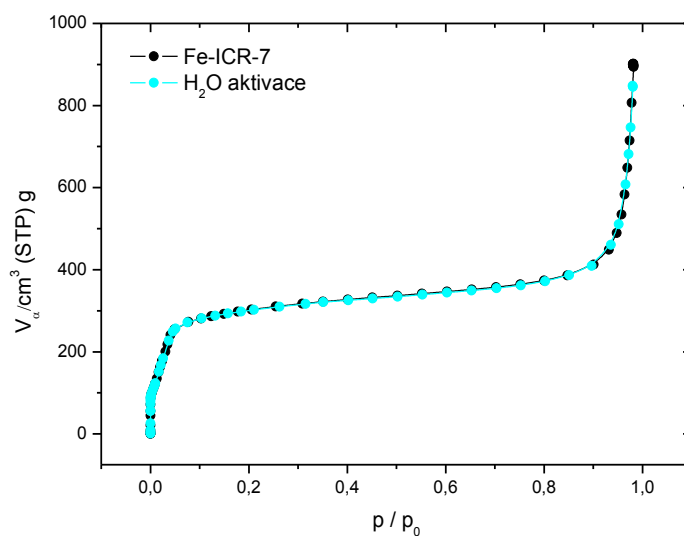
Obr. 39: Difraktogramy Fe-ICR-7 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.



Obr. 40: Adsorpční izotermie Fe-ICR-7 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.

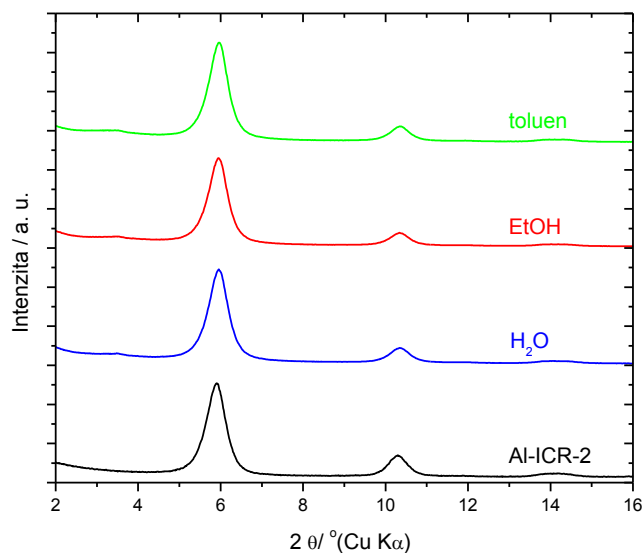


Obr. 41: Difraktogramy Fe-ICR-7 před a po aktivaci z vody.



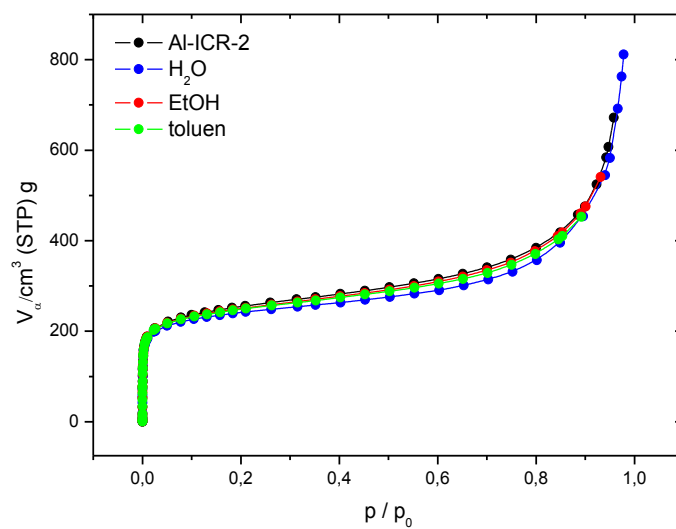
Obr. 42: Adsorpční izotermy Fe-ICR-7 před a po aktivaci z vody.

Pro Al-ICR-2 platí, stejně jako pro jeho železitý analog, že třepání ve vodě, EtOH a toluenu nemá vliv (v rámci experimentální chyby) na jeho strukturu a porozitu (Obr. 43, Obr. 44). Při refluxování ve vodě již dochází k mírné ztrátě porozity, ale v porovnání s železitým analogem je ztráta malá (Obr. 45, Obr. 46). Aktivace z vody také vede k mírnému poklesu porozity (Obr. 47, Obr. 48).

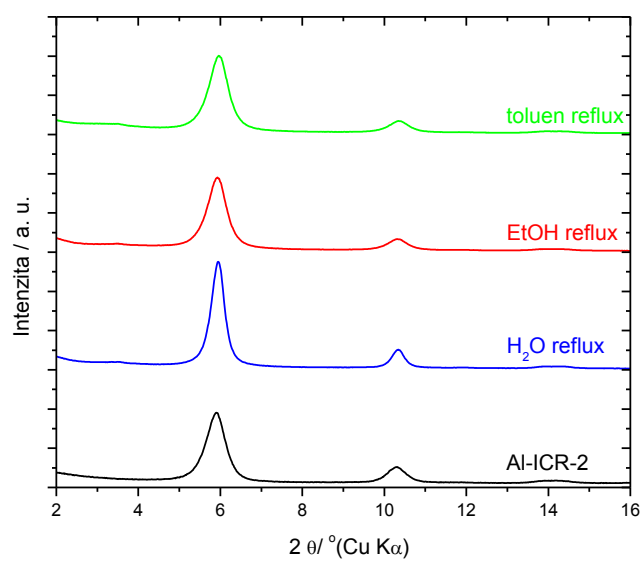


Obr. 43: Difraktogramy Al-ICR-2 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.

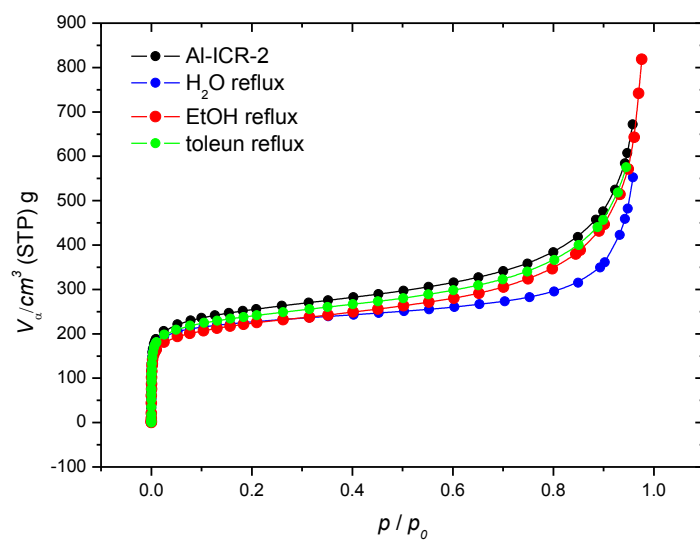




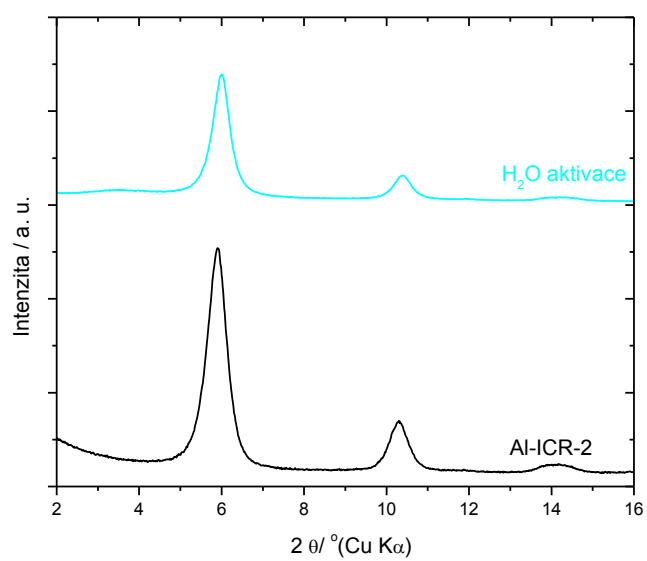
Obr. 44: Adsorpční izotermy Al-ICR-2 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



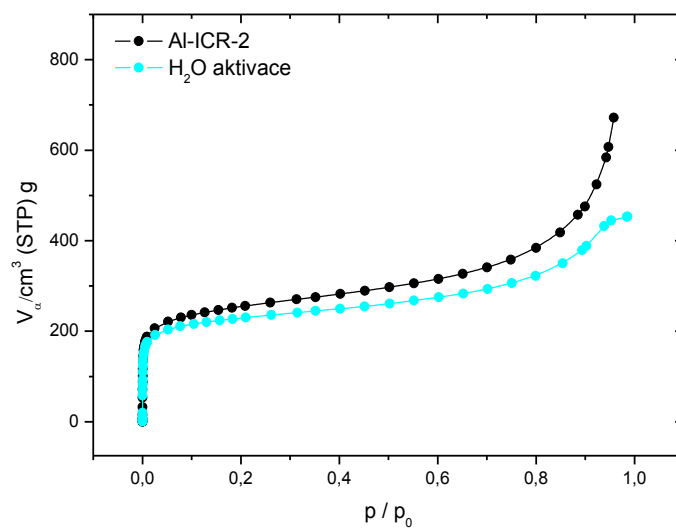
Obr. 45: Difraktogramy Al-ICR-2 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.



Obr. 46: Adsorpční izotermie Al-ICR-2 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.

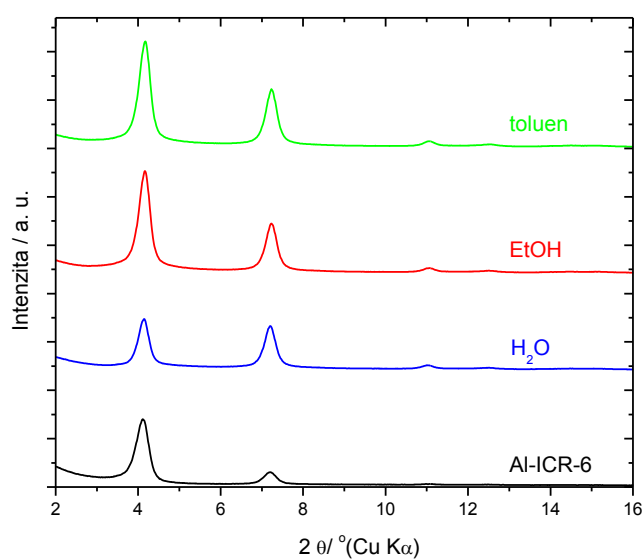


Obr. 47: Difraktogramy Al-ICR-2 před a po aktivaci z vody.

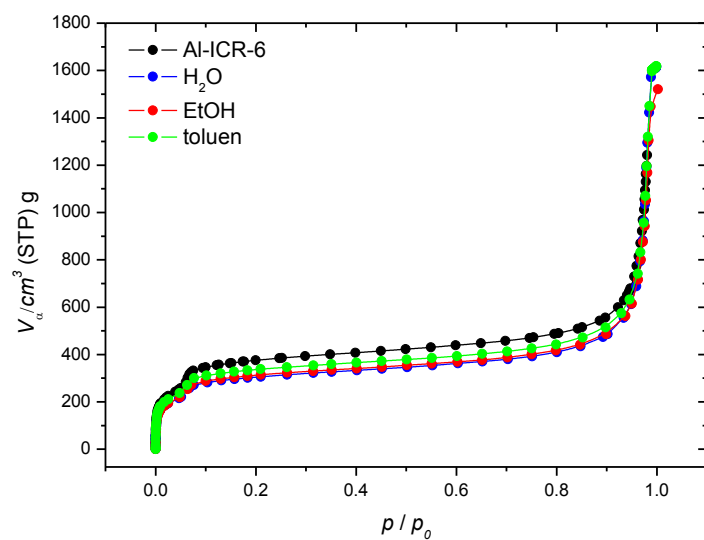


Obr. 48: Adsorpční izotermy Al-ICR-2 před a po aktivaci z vody.

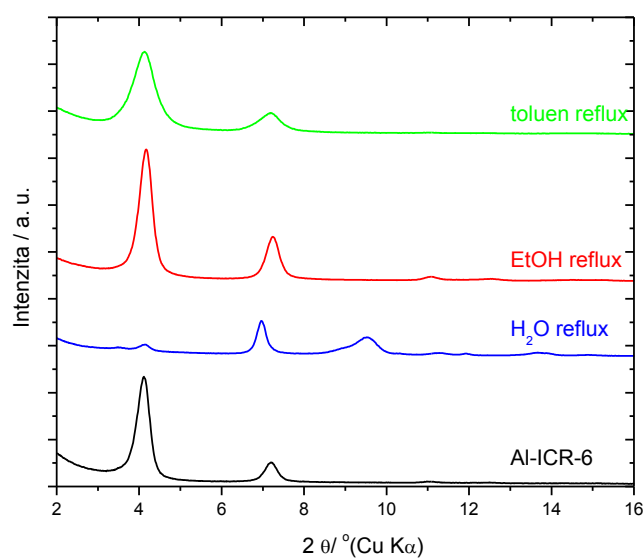
Pro Al-ICR-6 platí, že i třepání v toluenu, EtOH, a především ve vodě vede k mírnému poklesu porozity (Obr. 49, Obr. 50). Po refluxování v EtOH a toluenu porozita naopak mírně stoupá, což může být způsobeno vytvářením defektů ve struktuře. Refluxování ve vodě však vede ke zhroucení struktury a ke ztrátě porozity, stejně jako u jeho Fe analogu (Obr. 51, Obr. 52). Tento MOF ze všech nejhůře snáší aktivaci z vody, kdy dochází k významnému poklesu porozity (Obr. 53, Obr. 54).



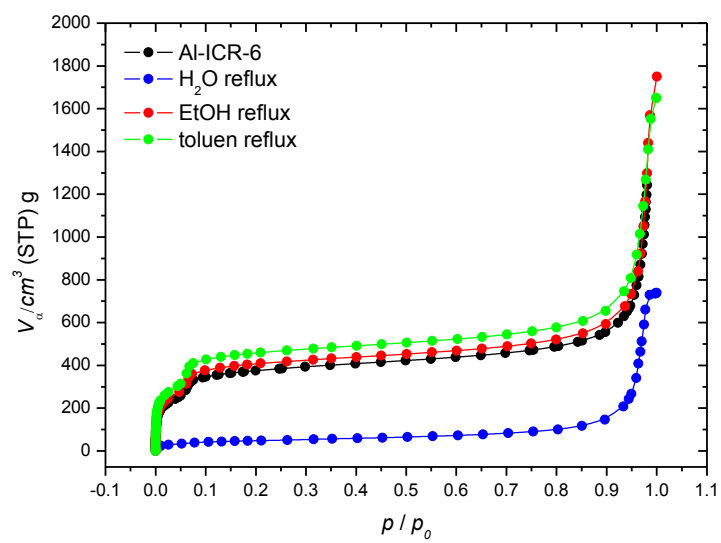
Obr. 49: Difraktogramy Al-ICR-6 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



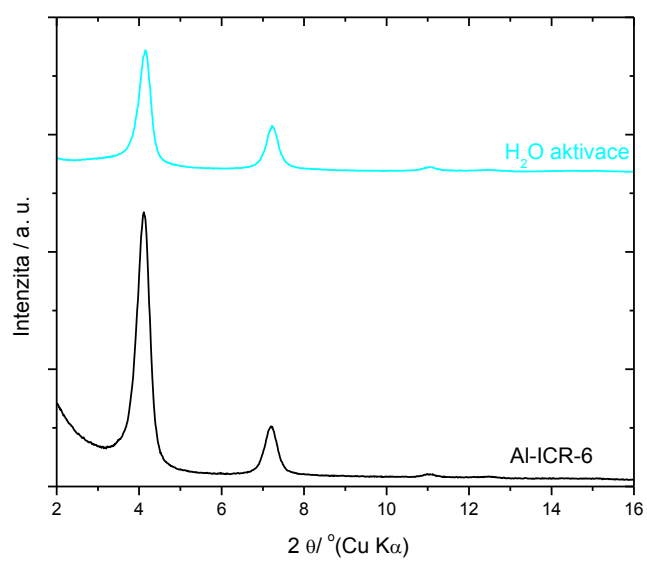
Obr. 50: Adsorpční izotermny Al-ICR-6 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



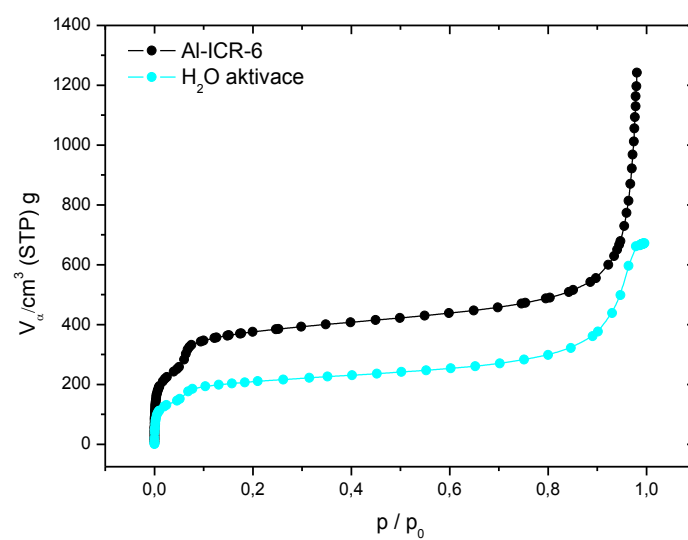
Obr. 51: Difraktogramy Al-ICR-6 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.



Obr. 52: Adsorpční izotermy Al-ICR-6 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.

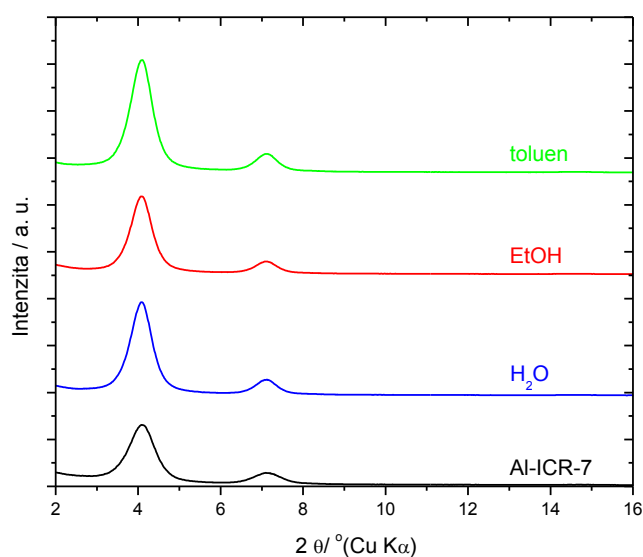


Obr. 53: Difraktogramy Al-ICR-6 před a po aktivaci z vody.



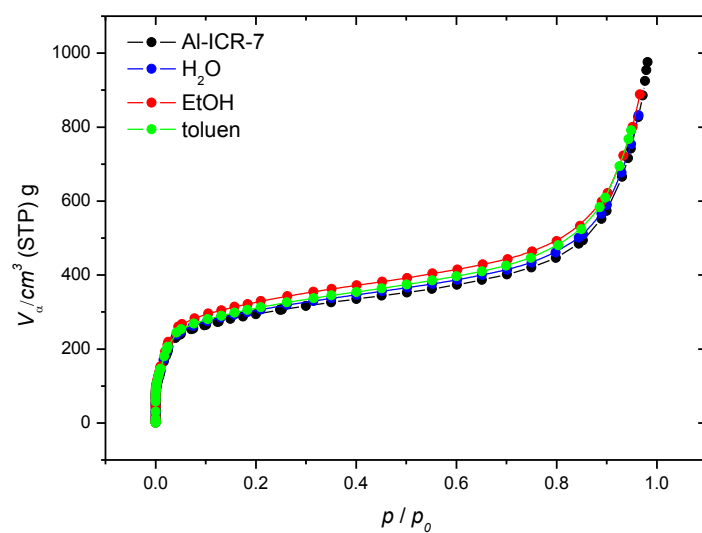
Obr. 54: Adsorpční izotermy Al-ICR-6 před a po aktivaci z vody.

V případě Al-ICR-7, třepání v rozpouštědlech nemá téměř žádný vliv na krystalickou strukturu a porozitu těchto MOFů (Obr. 55, Obr. 56). Refluxování v toluenu, a především v EtOH vede k mírně zvýšené porozitě. Refluxování ve vodě vede ke zhroucení struktury a ztrátě porozity, i když v porovnání s Al-ICR-6 se již nejedná o tak významný rozdíl (Obr. 57, Obr. 58). Je to však rozdíl při porovnání s Fe-ICR-7, kde ke zhroucení struktury nedochází. Ztráta porozity při aktivaci z vody je taktéž o poznání mírnější než u předešlého Al-ICR-6 (Obr. 59, Obr. 60).

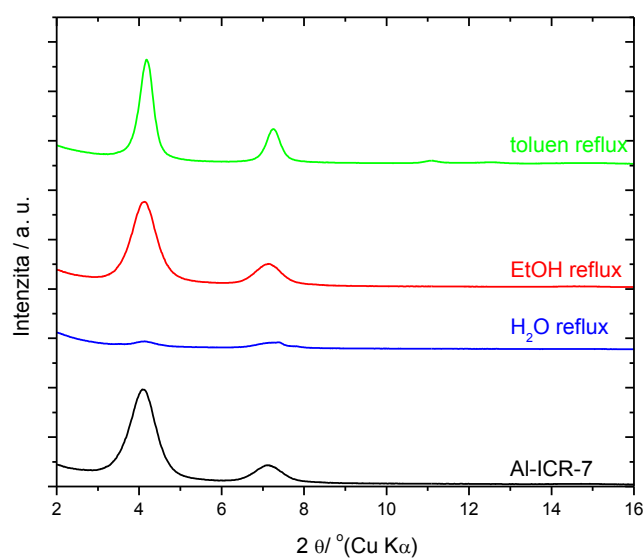


Obr. 55: Difraktogramy Al-ICR-7 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.

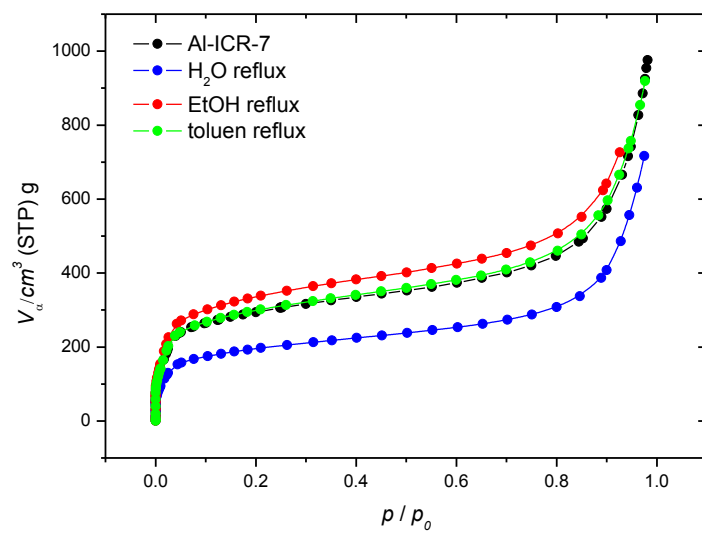




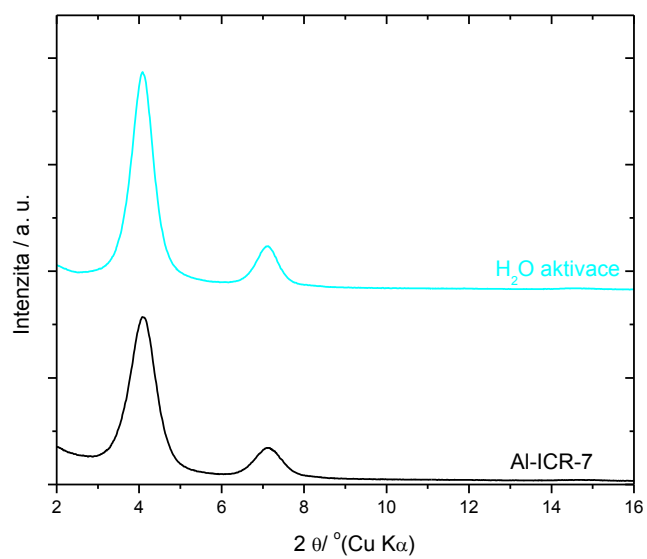
Obr. 56: Adsorpční izotermny Al-ICR-7 před a po třepání ve vodě, EtOH a toluenu.



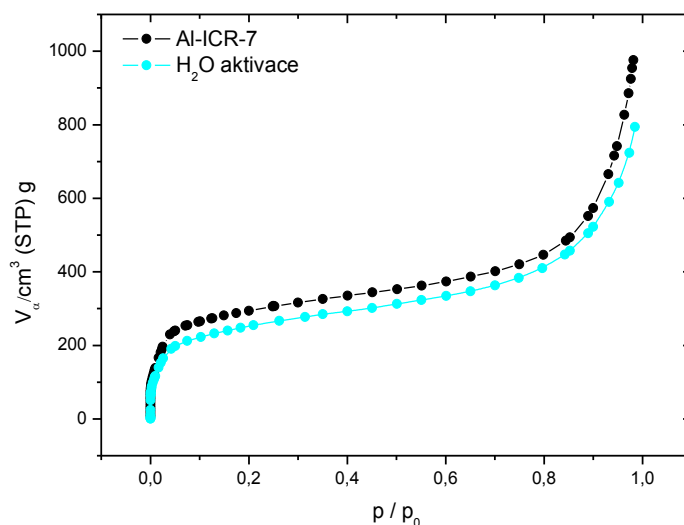
Obr. 57: Difraktogramy Al-ICR-7 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.



Obr. 58: Adsorpční izotermny Al-ICR-7 před a po refluxu ve vodě, EtOH a toluenu.



Obr. 59: Difraktogramy Al-ICR-7 před a po aktivaci z vody.



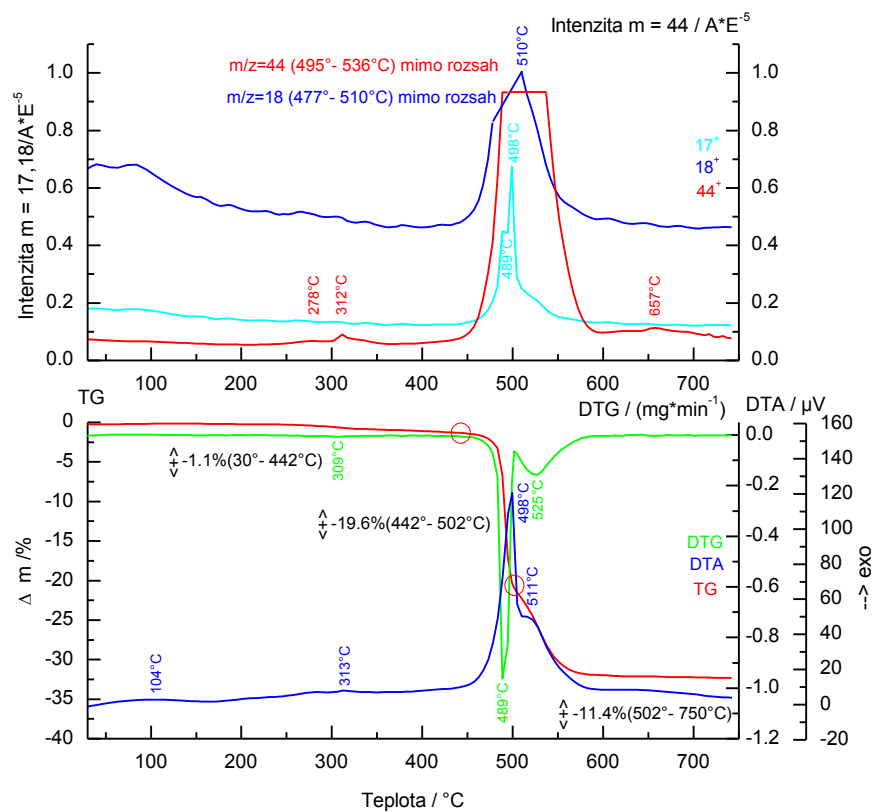
Obr. 60: Adsorpční izotermy Al-ICR-7 před a po aktivaci z vody.

## Stanovení termální stability Fe-ICR a Al-ICR

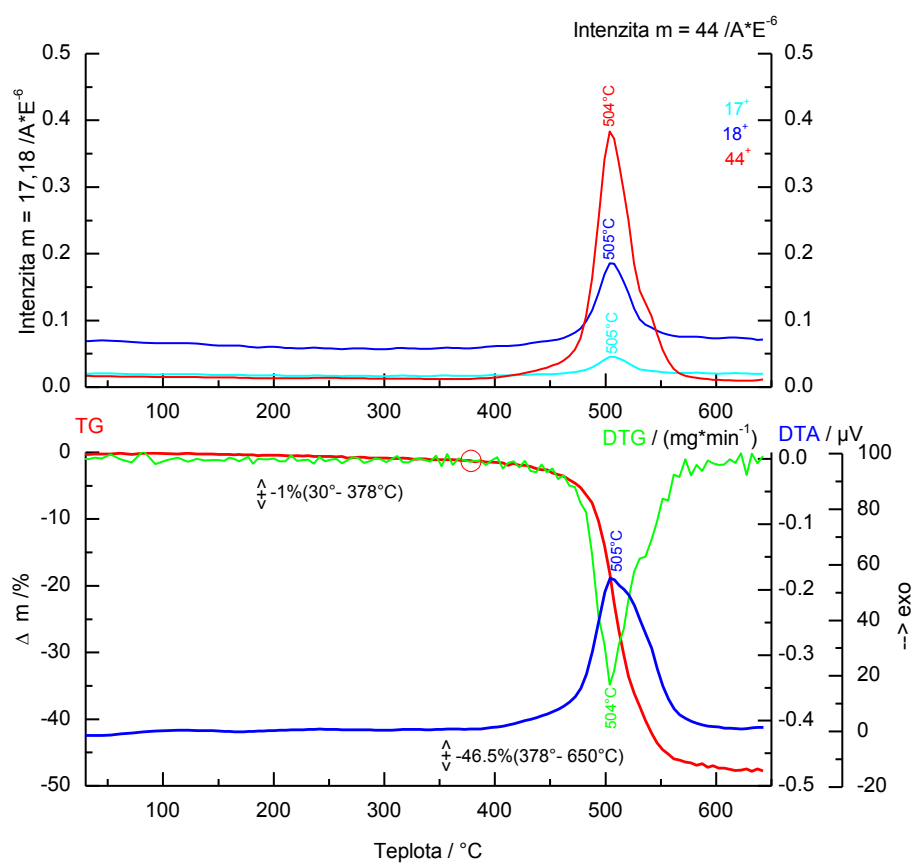
Fe-ICR-2 (Obr. 61) se na vzduchu začíná rozkládat při 450 °C za vylučování CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Celkový hmotnostní úbytek Fe-ICR-2 je kolem 35 %. U Fe-ICR-4 (Obr. 62), stejně jako u Fe-ICR-2, se struktura MOFu začíná hroutit kolem 450 °C. Dochází k vyššímu hmotnostnímu úbytku kolem 47 %. Fe-ICR-6 (Obr. 63) se začíná rozkládat při nižší teplotě než u Fe-ICR-2 a Fe-ICR-4. Hmotnostní úbytek je podobný úbytku u Fe-ICR-4, přibližně 45 %. V případě Fe-ICR-7 (Obr. 64) se opět struktura začíná rozpadat při 450 °C. Tento MOF vykazuje k největší hmotnostní úbytek ze studované série Fe-ICR (60 %). Velikost hmotnostního úbytku u Fe-ICR MOFů je přímo úměrná molární hmotnosti použitého linkeru.

V případě Al-ICR-2 (Obr. 65) se struktura MOFu začíná rozkládat kolem 500 °C za uvolňování H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub>. Hmotnostní úbytek tohoto MOFu odpovídá Fe-ICR-2. V případě Al-ICR-4 (Obr. 66) začíná docházet k hmotnostnímu úbytku již u 350 °C. I zde velikost hmotnostního úbytku odpovídá svému Fe-analogu. U Al-ICR-6 (Obr. 67) se struktura MOFU začíná hroutit při 450 °C opět za uvolňování především CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Opět jako v případě předchozích Al-ICR, i zde hmotnostní úbytek odpovídá Fe-analogu. V případě Al-ICR-7 (Obr. 68) se struktura MOFu začíná hroutit až při 550 °C. U tohoto MOFu dochází

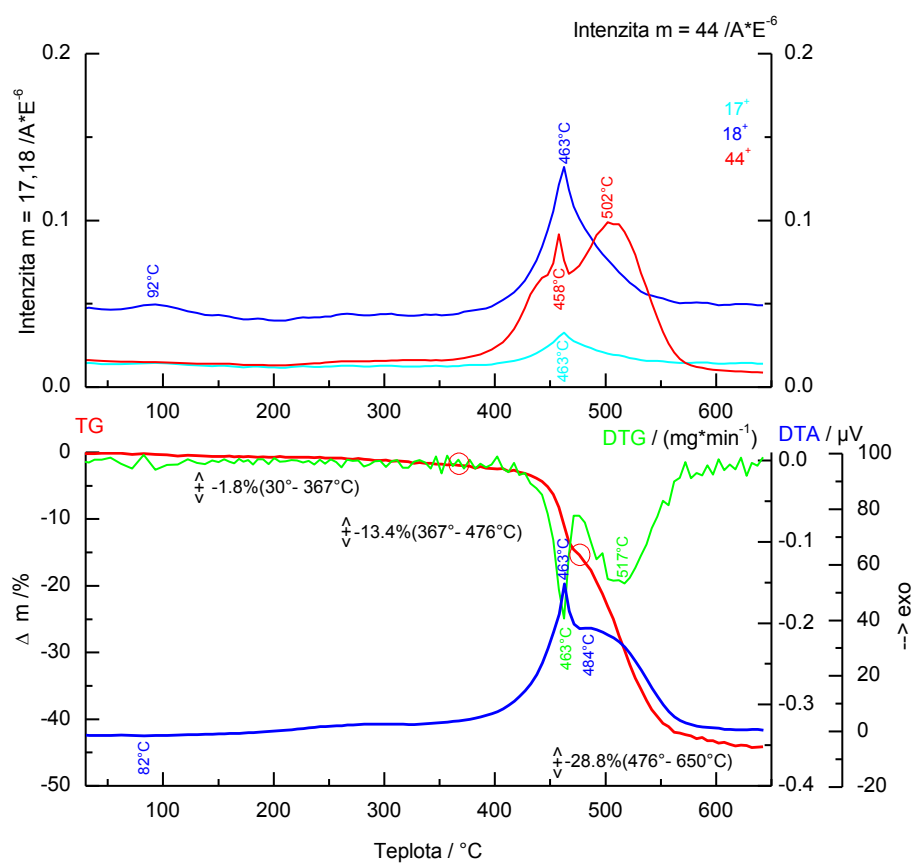
také k hmotnostnímu úbytku 60 % jako u jeho Fe analogu. I u těchto Al-ICR MOFů je velikost hmotnostního úbytku přímo úměrná s molární hmotností linkerů.



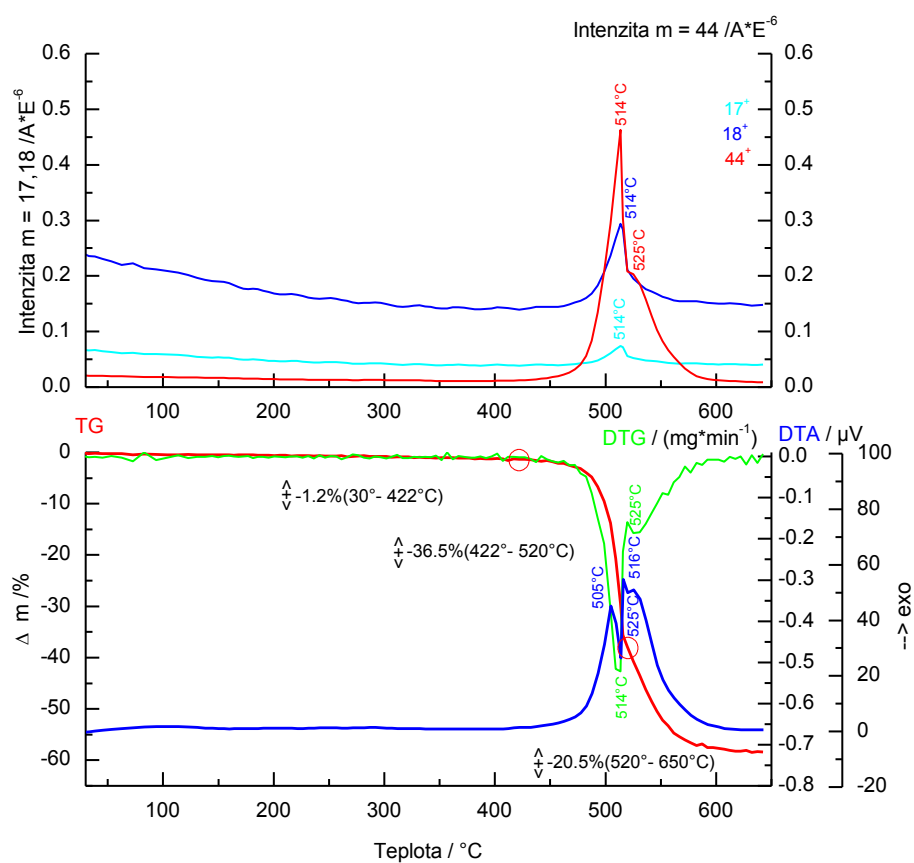
Obr. 61: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Fe-ICR-2 na vzduchu;  $m/z = 17$  – OH,  $m/z = 18$  – H<sub>2</sub>O a  $m/z = 44$  – CO<sub>2</sub>.



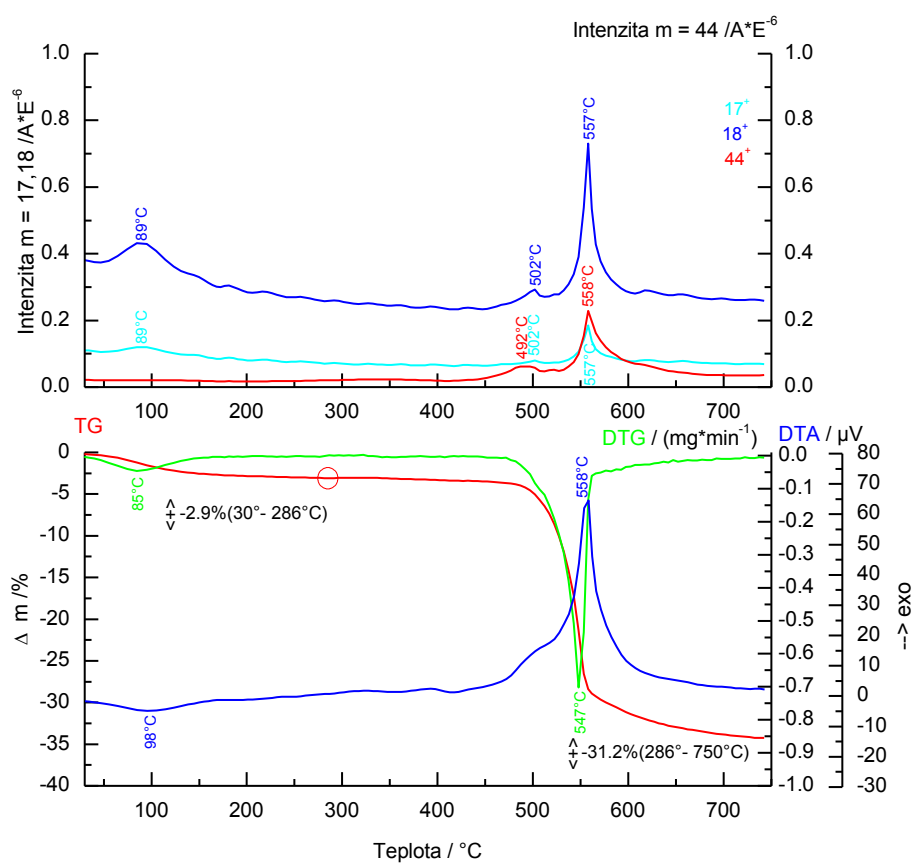
Obr. 62: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Fe-ICR-4 na vzduchu;  $m/z = 17$  – OH,  $m/z = 18$  –  $H_2O$  a  $m/z = 44$  –  $CO_2$ .



Obr. 63: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Fe-ICR-6 na vzduchu;  $m/z = 17$  – OH,  $m/z = 18$  – H<sub>2</sub>O a  $m/z = 44$  – CO<sub>2</sub>.

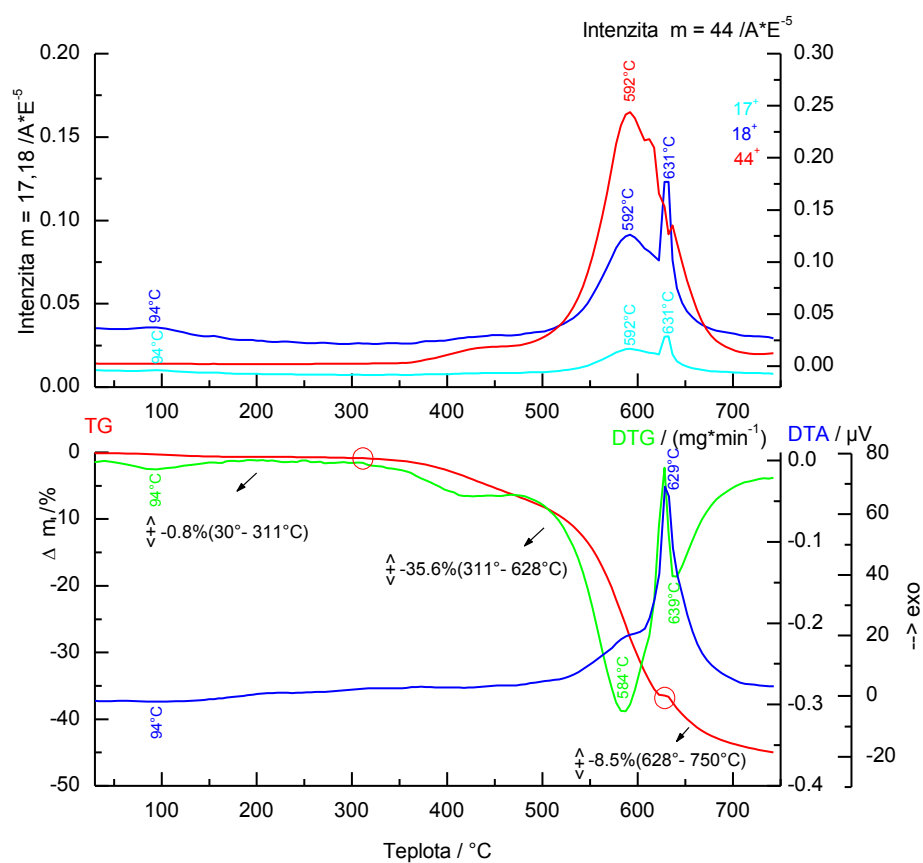


Obr. 64: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Fe-ICR-7 na vzduchu;  $m/z = 17$  – OH,  $m/z = 18$  –  $\text{H}_2\text{O}$  a  $m/z = 44$  –  $\text{CO}_2$ .

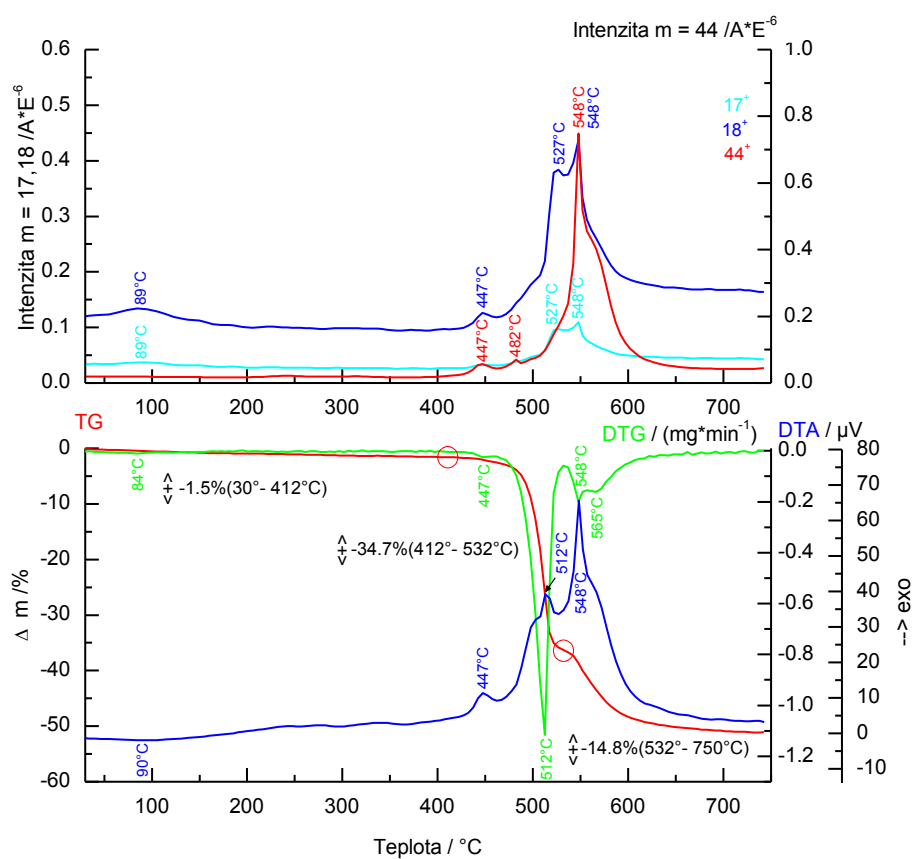


Obr. 65: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Al-ICR-2 na vzduchu;  $m/z = 17$  – OH,  $m/z = 18$  –  $H_2O$  a  $m/z = 44$  –  $CO_2$ .

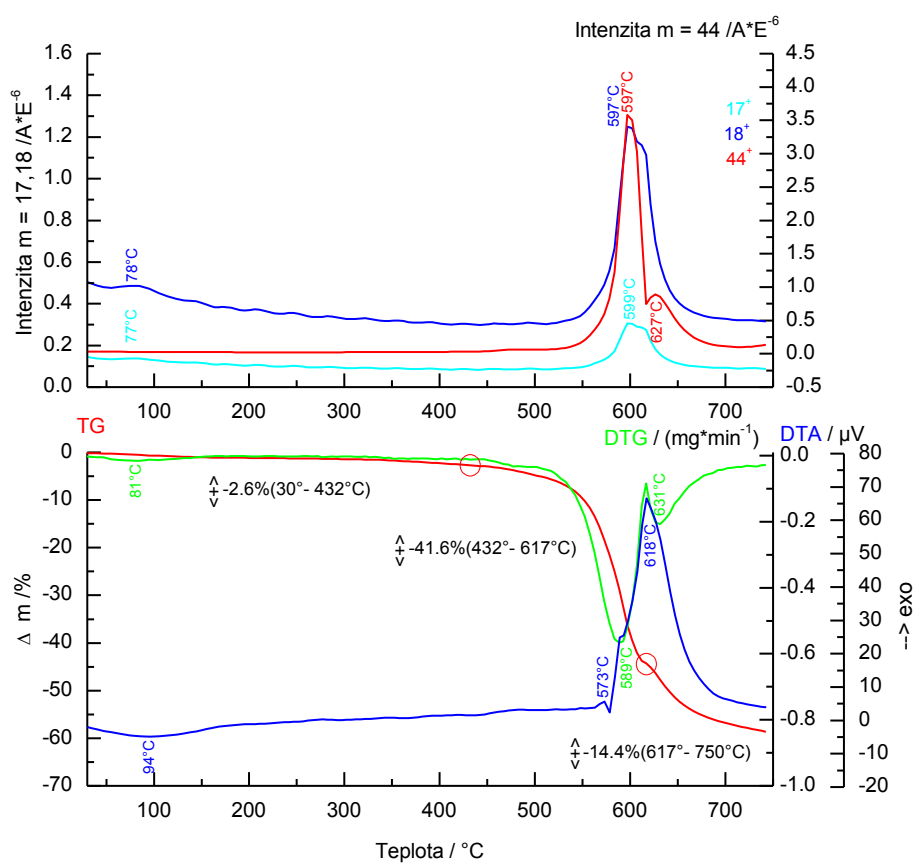




Obr. 66: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Al-ICR-4 na vzduchu;  $m/z = 17$  – OH,  $m/z = 18$  – H<sub>2</sub>O a  $m/z = 44$  – CO<sub>2</sub>.



Obr. 67: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Al-ICR-6 na vzduchu; m/z = 17 – OH, m/z = 18 – H<sub>2</sub>O a m/z = 44 – CO<sub>2</sub>.



Obr. 68: TGA/DTA křivky a uvolňování plynů pro Al-ICR-7 na vzduchu;  $m/z = 17$  – OH,  $m/z = 18$  – H<sub>2</sub>O a  $m/z = 44$  – CO<sub>2</sub>.

## Shrnutí

V rámci diplomové práce byly použity fosfinové linkery odvozené od tereftalové kyseliny k přípravě nových Fe-ICR a Al-ICR MOFů:

- Byly připraveny nové MOFy Fe-ICR-6, Fe-ICR-7, Al-ICR-2, Al-ICR-4, Al-ICR-6 a Al-ICR-7.
- V případě Fe-ICR-7 a Al-ICR-4 byla vypočteny krystalové parametry, u zbylých MOFů je struktura odvozena ze vzájemné podobnosti práškových difraktogramů.
- V závislosti na délce použitého linkeru byla prokázána možnost ladění velikostí pórů u těchto izostrukturních materiálů. Zaplněnost a vlastnosti pórů byly upravovány pomocí alkylové / arylové skupiny na atomu fosforu.
- Všechny měřené MOFy jsou stabilní při dispergaci ve vodě, EtOH a toluenu (s ICR-4 nebyla měřena solvotermální stabilita z důvodu malé velikosti pórů). Také dobře snáší refluxování v těchto rozpouštědlech za zachování struktury. Výjimkou je Al-ICR-7, kde dochází k částečné ztrátě krystalinity po refluxu ve vodě. U Fe-ICR-6 a Al-ICR-6 dochází ke zhroucení struktury po refluxu ve vodě.
- ICR MOFy si zachovávají strukturu i po aktivaci (vysušení) z vody; pouze u Al-ICR-6 dochází k významnější ztrátě povrchu (přes 40 %).
- Byla stanovena termální stabilita těchto materiálů. Nejméně stabilní Al-ICR-6 se rozkládá při 350 °C, zatímco nejstabilnější Al-ICR-7 se začíná rozkládat až při 550 °C.

## Použitá literatura

---

- 1 I. M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans, S. Kaskel., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 13780-13783.
- 2 O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705-714.
- 3 A. Millward, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998-17999.
- 4 F. Nouar, J. Eckert, J. F. Eubank, P. Forster, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2864-2870.
- 5 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369-4381.
- 6 N. J. Hinks, A. C. McKinlay, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 2010, **129**, 330-334.
- 7 R. C. Huxford, J. D. Rocca, W., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 262-268.
- 8 J. H. Lee, J. Jaworski, J. H. Jung, *Nanoscale*, 2013, **5**, 8533-8540.
- 9 J.-H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1793-1801.
- 10 H. Xu, X. Rao, J. Gao, J. Yu, Z. Wang, Z. Dou, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7377-7379.
- 11 F. Vermoortele, B. Bueken, G. L. Bars, B. V. de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. V. Speybroeck, C. Kirschhock, D. E. D. Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11465-11468.
- 12 K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C. W. Abney, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13182–13185.
- 13 C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13445–13454.
- 14 L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1248-1256.
- 15 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850-13851.

- 
- 16 A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 9320-9325.
- 17 H. Furukawa, F. Ga'ndara, Y. B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369-4381.
- 18 J. E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, S. Kwon, E. J. DeMarco, M. H. Weston, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, P. C. Stair, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem.* 2013, **135**, 10294-10297.
- 19 M. C. So, M. H. Beyzavi, R. Sawhney, O. Shekhah, M. Eddaoudi, S. S. Al-Juaid, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 85-88.
- 20 H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. Beom Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424-428.
- 21 A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 58-67.
- 22 P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, 495, 80-84.
- 23 J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12792-12800.
- 24 G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3129-3170.
- 25 A. Kawamura, A. R. Greenwood, A. S. Filatov, A. T. Gallagher, G. Galli, J. S. Anderson, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 3349–3356.
- 26 O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* 1998, **31**, 474-484.
- 27 S. Jeong, X. Song, S. Jeong, M. Oh, X. Liu, D. Kim, D. Moon, M. S. Lah, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12133-12140.
- 28 G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1430-1449.
- 29 S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4222–4223.
- 30 G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S. R. J. Oliver, H. Fei, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 6276-6281.

- 
- 31 J. Demel, P. Kubát, F. Millange, J. Marrot, I. Císařová, K. Lang, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 2779-2786.
- 32 G. Férey, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3084-3098.
- 33 K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1034-1054.
- 34 V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billemont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin, P. L. Llewellyn, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 1383-1389.
- 35 C. Serre, G. Férey, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5350-5353.
- 36 S. S. Iremonger, J. Liang, R. Vaidhyanathan, I. Martens, G. K. H. Shimizu, T. D. Daff, M. Z. Aghaji, S. Yeganegi, Tom K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20048-20051.
- 37 J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14338-14340.
- 38 J. L. Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4885-4890.
- 39 J. Hynek, P. Brázda, J. Rohlíček, M. G. S. Londesborough, Jan Demel, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, **57**, 5016-5019.
- 40 J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 15834-15842.
- 41 H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276-279.
- 42 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS*, 2006, **103**, 10186-10191.
- 43 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040-2042.
- 44 G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6296-6301.
- 45 P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D. Y. Hong, Y. K. Seo, J. S. Chang, J. M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.*, 2007, **28**, 2820-2822.
- 46 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 13519-13526.

- 
- 47 D. Feng, K. Wang, Z. Wei, Y.-P. Chen, C. M. Simon, R. K. Arvapally, R. L. Martin, M. Bosch, T.-F. Liu, S. Fordham, D. Yuan, M. A. Omary, M. Haranczyk, B. Smit, H.-C. Zhou, *Nature Communications*, **5**, 2014, 5723-5730.
- 48 K. Wang, D. Feng, T.-F. Liu, J. Su, S. Yuan, Y.-P. Chen, M. Bosch, X. Zou, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 13983-13986.
- 49 P. Horcajada, H. Chevreau, D. Heurtaux, F. Benyettou, F. Salles, T. Devic, A. Garcia-Marquez, C. Yu, H. Lavrard, C. L. Dutson, E. Magnier, G. Maurin, E. Elkaïmd, C. Serre, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6872-6874.
- 50 T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12788-12789.
- 51 H.-L. Jiang, N. Tsumori, Q. Xu, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10001-10006.
- 52 S.-N. Zhao, G. Wang, D. Poelman, P. van der Voort, *Materials*, 2018, **11**, 572-597.
- 53 Q. Zhou, F. Yang, B. Xin, G. Zeng, X. Zhou, K. Liu, D. Ma, G. Li, Z. Shi, S. Fenga, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8244-8246.
- 54 M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 10857-10859.
- 55 A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 6643-6651.
- 56 D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10307-10310.
- 57 V. Guillermin, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 9267-9271.
- 58 V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* 2013, **13**, 1231-1237.
- 59 V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weissb, S. Kaskel, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9572-9577.
- 60 M. Lammert, M. T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K. A. Lomachenko, D. De Vos, N. Stock, *Chem. Commun.* 2015, **51**, 12578-12578.



- 
- 61 M. A. Nasalevich, C. H. Hendon, J. G. Santaclara, K. Svane, B. van der Linden, S. L. Veber, M. V. Fedin, A. J. Houtepen, M. A. van der Veen, F. Kapteijn, A. Walsh, J. Gascon *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 23676-23685.
- 62 S. Yuan, T-F Liu, D. Feng, J. Tian, K. Wang, J. Qin, Q. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, L. Zou, S. J. Teat, S. J. Dalgarnoc, H.-C. Zhou, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 3926-3930.
- 63 S. Yuan, J.-S. Qin, H.-Q. Xu, J. Su, D. Rossi, Y. Chen, L. Zhang, C. Lollar, Q. Wang, H.-L. Jiang, D. H. Son, H. Xu, Z. Huang, X. Zou, H.-C. Zhou *ACS Cent. Sci.* 2018, **4**, 105-111.
- 64 JCPDS PDF-2 databáze, International Centre for Diffraction Data, Newtown, Pennsylvania, U.S.A., 2004.